



Photoélectrolyse de l'eau : étude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H₂

Johanna Toupin

► To cite this version:

Johanna Toupin. Photoélectrolyse de l'eau : étude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H₂. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066015 . tel-01347993

HAL Id: tel-01347993

<https://theses.hal.science/tel-01347993>

Submitted on 22 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



TOTAL

UPMC
SORBONNE UNIVERSITÉS



**COLLÈGE
DE FRANCE**
1530



Thèse

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Spécialité : Physique et Chimie des matériaux (Ecole doctorale 397)

Présentée par : **Johanna Toupin**

Photoélectrolyse de l'eau :

***Etude de matériaux semiconducteurs de type p comme
photocathode pour la réduction de protons en H₂***

Thèse encadrée par Christel Laberty-Robert et Vincent Artero

Soutenance prévue le 9 février 2016 devant le jury composé de:

M. Fabrice Odobel	Directeur de recherche CNRS, Nantes	Rapporteur
M. Benoît Piro	Professeur à Paris 7, Paris	Rapporteur
M. Marc Fontecave	Professeur au Collège de France, Paris	Examineur
M. Kevin Sivula	Professeur à l'EPFL, Lausanne	Examineur
Mme Christel Laberty-Robert	Professeur à l'UPMC, Paris	Directrice de thèse
M. Vincent Artero	Directeur de recherche au CEA, Grenoble	Co-Directeur de thèse
M. Henri Strub	Docteur HDR, Total Energies Nouvelles, Paris	Encadrant

Table des matières

Introduction générale.....	7
1. Contexte et Etat de l'art	9
1.1 Contexte	11
1.1.1 Dihydrogène : généralités.....	11
1.1.2 Applications actuelles	11
1.1.3 Applications futures majeures	12
a) Mobilité.....	13
b) Stockage de l'énergie.....	14
1.1.4 Méthodes de production	15
1.2 Photoélectrolyse de l'eau	19
1.2.1 Principe général.....	19
1.2.2 Structures de bandes des semiconducteurs	21
1.2.3 Porteurs de charges et dopage	22
a) Semiconducteurs intrinsèques	23
b) Semiconducteurs extrinsèques	24
c) Pièges profonds	26
1.2.4 Transitions optiques.....	27
a) Transition directe.....	27
b) Transition indirecte.....	27
1.2.5 Conductivité des semiconducteurs.....	28
1.2.6 Jonction semiconducteur-liquide	29
a) Interface photoélectrode/électrolyte	29
b) Mise en contact de deux milieux	30
c) Polarisation	32
d) Potentiel de bandes plates.....	33
e) Influence du pH	33
f) Jonction semiconducteur/électrolyte sous illumination	34
1.2.7 Stabilité des électrodes sous éclairnement	37
1.2.8 Rendements d'une photoélectrolyse	38

a) Rendement quantique.....	38
b) Rendement faradique	38
c) Rendement STH	39
1.3 Matériaux pour la photocathode.....	39
1.3.1 Caractéristiques générales	39
1.3.2 Familles de matériaux connues	40
1.3.2.1 Les oxydes de cuivre	40
a) Propriétés structurales	40
b) Propriétés électriques.....	41
c) Méthodes de synthèse	41
d) Photocorrosion	44
e) Protection	46
1.3.2.2 Pérovskites	52
a) Généralités.....	52
b) Dopage	54
1.3.3 Autres types de matériaux inorganiques utilisés comme photocathode..	55
a) Delafossites	55
b) Spinelles	56
c) Non-oxydes	57
1.3.4 Co-catalyseur	57
Conclusion	62
Références	63

2. Etude des oxydes de cuivre Cu₂O et CuO 73

Introduction.....	75
2.1 Etude des oxydes de cuivre synthétisés par voie sol-gel	75
2.1.1 Synthèse.....	75
2.1.2 Influence des conditions de calcination.....	77
a) Température et durée de calcination.....	77
b) Atmosphère de calcination	82
2.1.3 CuO : matériau comme photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau ?	89
2.1.4 Influence des conditions de préparation de la solution	91
a) Concentration du sol.....	91
b) Influence de la mésoporosité	93
2.1.5 Mise en évidence de la photocorrosion	100

2.2 Etude des oxydes de cuivre synthétisés par électro-dépôt/anodisation du cuivre	101
2.2.1 Synthèse	101
2.2.2 Traitement réducteur du FTO	102
2.2.3 Influence du potentiel d'électro-dépôt	104
2.2.4 Influence de la durée d'électro-dépôt et d'anodisation	105
2.2.5 Influence du pH	118
2.2.6 Photostabilité des électrodes	119
Conclusion	120
Références	121

3. Des pérovskites comme photocathodes 125

Introduction	127
3.1 Synthèse des pérovskites	128
3.2 Etude du titanate de calcium	130
3.2.1 CaTiO_3 non dopé	130
3.2.2 Influence du dopage	133
a) Dopage au fer	133
b) Co-dopage au fer et à l'azote	144
3.3 Etude du titanate de baryum	149
3.3.1 BaTiO_3 non dopé	149
3.3.2 Influence du dopage	153
a) Dopage au fer	153
b) Co-dopage au fer et à l'azote	158
3.4 Etude du titanate de strontium	163
3.4.1 Influence des paramètres de synthèse	164
3.4.2 Influence de la température de calcination	164
3.4.3 Influence du dopage	170
a) Dopage au fer	170
b) Dopage à l'azote	176
c) Co-dopage au fer et à l'azote	180
Conclusion	187
Références	189

4. Protection de(s) oxyde(s) de cuivre 193

Introduction.....	195
4.1 Les matériaux étudiés comme protection	195
4.2 Synthèse des électrodes protégées.....	197
4.3 Protection de CuO synthétisé par voie sol-gel couplée au dip-coating	200
4.4 Protection des oxydes de cuivre synthétisés par électro-dépôt-anodisation du cuivre	205
4.4.1 Protection par TiO_2	206
4.4.2 Protection par BaTiO_3	210
4.4.3 Comparaison des protections	217
Conclusion	225
Références	226

Conclusion générale 229

Annexes 233

A.1 Synthèse sol-gel.....	235
A.1.1 Produits utilisés	235
A.1.2 Substrats.....	235
A.1.3 Dip-coating	236
A.2 Synthèse électro-dépôt-anodisation	238
A.3 Traitements thermiques	239
A.4 Caractérisations structurales.....	239
A.4.1 Diffraction des rayons X	239
A.4.2 Microscopie électronique à balayage	240
A.5 Caractérisation optique	240
A.6 Caractérisations électrochimiques	240
A.6.1 Mesure de photocourant	241
A.6.2 Mesure d'impédance	241
A.6.3 Mesure de rendement faradique.....	242
A.6.4 Mesure de rendement quantique.....	243
A.6.5 Microscopie électrochimique à balayage (SECM).....	244
Références.....	247

Introduction

Ces dernières années, l'industrie, surtout automobile, s'intéresse au dihydrogène comme vecteur d'énergie. En effet, couplé à une pile à combustible, cela permet de générer de l'électricité sans rejet de CO_2 . L'une des limitations de cette technologie est la production de dihydrogène. Si l'hydrogène est bien présent dans de nombreuses molécules sur Terre, comme l'eau H_2O par exemple, sous forme H_2 celui-ci ne représente que 0,005 ppmv (partie par millions en volume) dans l'air. Il faut donc le produire. Cependant, les principales méthodes de production actuelle, comme le vaporeformage du méthane par exemple, sont polluantes. L'électrolyse de l'eau est un moyen de production utilisé dans l'industrie pour obtenir du H_2 avec un taux de pureté élevé. Cependant, pour ne pas que cette production soit polluante, encore faut-il que la source d'électricité nécessaire à la réaction soit elle-même non polluante. Ainsi, une source d'énergie renouvelable est envisagée, comme l'énergie solaire. Le système panneau solaire couplé à un électrolyseur est étudié comme moyen de production de H_2 mais également comme stockage chimique de l'énergie. Toutefois, cette technologie cumule le rendement du panneau solaire et celui de l'électrolyseur aboutissant à un rendement théorique global maximum de l'ordre de 30%. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à une nouvelle façon de produire le dihydrogène, en fusionnant le panneau solaire avec l'électrolyseur, permettant ainsi d'augmenter le rendement maximal théorique à près de 35%: la photoélectrolyse de l'eau.

Ces travaux de thèse ont été financés par Total Energies Nouvelles. L'objectif était de mettre au point une photocathode pour réaliser la réduction de protons en dihydrogène. Cette photocathode fera ensuite partie d'une cellule complète de photoélectrolyse de l'eau, composée de deux photoélectrodes séparées par une membrane. Pour cela, des matériaux semiconducteurs de type p ont été étudiés comme photocathode. Ils sont composés d'éléments chimiques relativement abondants et les procédés de fabrication utilisés sont peu onéreux et peuvent être adaptés à l'échelle industrielle.

Ce manuscrit présente l'essentiel des travaux réalisés au cours de ces trois années de thèse au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris ainsi qu'au CEA à Grenoble.

Le premier chapitre permettra tout d'abord de contextualiser le sujet de cette thèse, d'expliquer davantage l'engouement récent pour le dihydrogène afin de tenter de répondre à une question simple mais récurrente: Pourquoi le dihydrogène ? Les applications actuelles et envisagées pour les années futures, ainsi que les méthodes de production seront abordées, ce qui nous permettra de nous positionner dans ce débat. Ensuite, quelques notions sur les semiconducteurs et plus particulièrement dans le cas où ils sont en contact avec un électrolyte seront rappelées. Le but est d'établir un « cahier des charges » des

propriétés indispensables qu'un matériau doit posséder pour envisager son utilisation comme photocathode. Enfin un état de l'art traitera de quelques matériaux étudiés dans la littérature comme photocathode dans le cadre de la photoélectrolyse de l'eau.

Le deuxième chapitre introduira la partie expérimentale de ces travaux de thèse avec une étude des oxydes de cuivre, semiconducteurs de type p connus. Nous présenterons deux modes de fabrication différents, reproductibles et peu onéreux. Dans une première partie, les oxydes de cuivre synthétisés par voie sol-gel, couplée au dip-coating seront étudiés. Tandis que dans un second temps, la synthèse d'oxydes de cuivre par électro-dépôt suivie d'une anodisation du cuivre sera réalisée. Dans les deux cas, nous mettrons en lumière la photocorrosion des oxydes de cuivre, phénomène connu dans la littérature.

Le troisième chapitre traitera de matériaux plus originaux en tant que photocathode pour la réduction des protons: des pérovskites de type $ATiO_3$ avec $A = Ca, Ba$ ou Sr . D'après une étude théorique de Castelli et al., ces matériaux présentent des propriétés qui pourraient correspondre au « cahier des charges » évoqué au Chapitre 1. Cependant, ces titanates sont connus pour être des semiconducteurs de type n et ils possèdent une largeur de bande interdite importante (3-4 eV). L'objectif de ce chapitre sera donc de changer la nature de ces semiconducteurs de type n à type p afin de pouvoir les utiliser comme photocathode ; ainsi que de diminuer leur largeur de bande interdite. Pour cela, nous avons choisi de doper ces matériaux par un ion aliovalent tout d'abord, Fe^{3+} afin de substituer Ti^{4+} , puis par de l'azote afin de substituer l'oxygène. Nous verrons alors si cette stratégie s'est avérée efficace.

Le quatrième et dernier chapitre permettra de créer un lien entre les deux précédents chapitres. En effet, l'étude des oxydes de cuivre, synthétisés par voie sol-gel couplée au dip-coating ainsi que par électro-dépôt et anodisation du cuivre, sera poursuivie en étudiant l'effet du dépôt d'une couche de protection sur la surface afin de surmonter les problèmes de photocorrosion. L'objectif est de protéger CuO par un matériau stable en milieux aqueux et qui permet bien de transférer les électrons photoénergétiques vers la surface en contact avec l'électrolyte. La stratégie que nous avons adoptée est de choisir pour ce rôle un semiconducteur de type n, afin de créer une jonction p-n qui limite le nombre de recombinaisons. Les deux matériaux étudiés comme protection des oxydes de cuivre sont le dioxyde de titane et le titanate de baryum, étudié au Chapitre 3.

Enfin, nous conclurons cette étude en mettant en lumière les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse. Les atouts et les limites de chaque type de photocathode seront traités, ainsi que les perspectives d'évolution de ces matériaux dans le cadre d'une intégration au sein d'un dispositif complet de photoélectrolyse de l'eau.

Chapitre 1 Contexte et Etat de l'art

Table des matières

1.1 Contexte	11
4.1.1 Dihydrogène : généralités	11
4.1.2 Applications actuelles	11
4.1.3 Applications futures majeures	12
c) Mobilité.....	13
d) Stockage de l'énergie.....	14
4.1.4 Méthodes de production	15
1.2 Photoélectrolyse de l'eau	19
1.2.1 Principe général.....	19
1.2.2 Structures de bandes des semiconducteurs	21
1.2.3 Porteurs de charges et dopage	22
d) Semiconducteurs intrinsèques	23
e) Semiconducteurs extrinsèques	24
f) Pièges profonds	26
1.2.9 Transitions optiques.....	27
c) Transition directe.....	27
d) Transition indirecte.....	27
1.2.10.....	Con
ductivité des semiconducteurs	28
1.2.11.....	Jon
ction semiconducteur-liquide	29
a) Interface photoélectrode/électrolyte	29
b) Mise en contact de deux milieux	30
c) Polarisation	32
d) Potentiel de bandes plates.....	33
e) Influence du pH	33
f) Jonction semiconducteur/électrolyte sous illumination	34
1.2.12.....	Sta
bilité des électrodes sous éclairement	37
1.2.13.....	Ren
dements d'une photoélectrolyse	38

a) Rendement quantique.....	38
b) Rendement faradique	38
c) Rendement STH	39
1.3 Matériaux pour la photocathode.....	39
1.3.3 Caractéristiques générales	39
1.3.4 Familles de matériaux connues	40
1.3.2.1 Les oxydes de cuivre	40
f) Propriétés structurales	40
g) Propriétés électriques.....	41
h) Méthodes de synthèse	41
i) Photocorrosion	44
j) Protection	46
1.3.2.2 Pérovskites	52
c) Généralités.....	52
d) Dopage	54
1.3.3 Autres types de matériaux inorganiques utilisés comme photocathode	55
d) Delafossites	55
e) Spinelles	56
f) Non-oxydes	57
1.3.4 Co-catalyseur	57
Conclusion	62
Références	63

Chapitre 1 Contexte et Etat de l'art

1.1 Contexte

1.1.1 Dihydrogène : généralités

Le dihydrogène est une molécule inodore, incolore, non corrosive et surtout très énergétique. En effet, la combustion d'un kilo de H_2 libère trois fois plus d'énergie qu'un kilo d'essence, soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence.

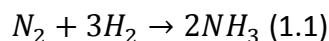
En revanche, l'hydrogène est l'élément le plus léger du tableau périodique ; ainsi, sa densité est très faible. Pour produire autant d'énergie qu'un litre d'essence, il faut 4,6 L de dihydrogène comprimé à 700 bars. Il s'agit d'une contrainte pour le transport et le stockage sous forme gazeuse.

Sinon, comme tout combustible, celui-ci peut s'enflammer voire exploser au contact de l'air. Toutefois, en cas de fuite d'un réservoir, l'hydrogène aura tendance à monter en altitude et à se diluer très vite dans l'air car son coefficient de diffusion est important (quatre fois plus vite que le gaz naturel et douze fois plus vite que les vapeurs d'essence [1]), ce qui peut être considéré comme un facteur de sécurité [2].

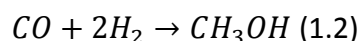
1.1.2 Applications actuelles

Près de 600 milliards de m^3 d' H_2 sont produits annuellement dans le monde.

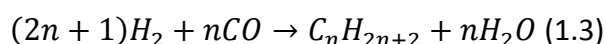
Actuellement, près de 44% du dihydrogène produits est utilisé pour le raffinage du pétrole, dans le cadre de la conversion des bruts lourds et de la désulfuration de l'essence et du gazole. 38% sert à la production d'ammoniac, par le procédé Haber-Bosch :



Enfin, le reste est utilisé dans la fabrication de produits chimiques tels que le méthanol :



ou des hydrocarbures, via le procédé Fischer-Tropsch [3]:



1.1.3 Applications futures majeures

Dans les années à venir, la population mondiale va augmenter significativement (cf. figure 1.1) ainsi que les besoins énergétiques (cf. figure 1.2).

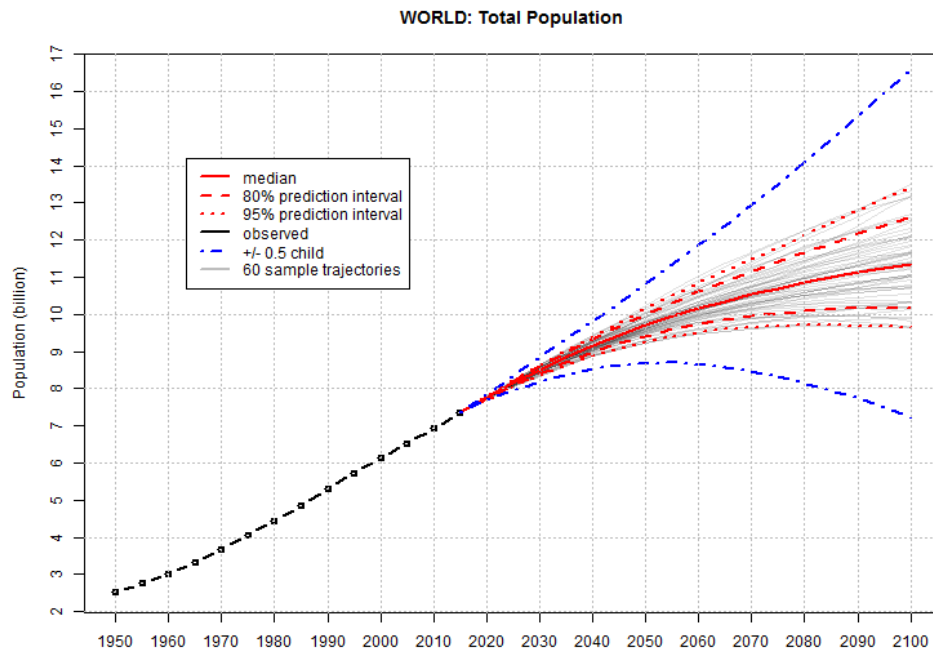


Figure 1.1 : Projection de l'évolution de la démographie mondiale jusqu'à 2100 [4].

Sachant que des pays tels que l'Inde, encore en développement, ont recours à des énergies polluantes et que la question du climat est devenue cruciale, il faut trouver un compromis et essayer de développer des énergies décarbonées. Ainsi, on note que dans les années à venir, même si les énergies fossiles resteront très certainement prédominantes, la part des énergies renouvelables devrait progresser dans le mix énergétique, tant en production (kW) qu'en proportion par rapport aux autres énergies.

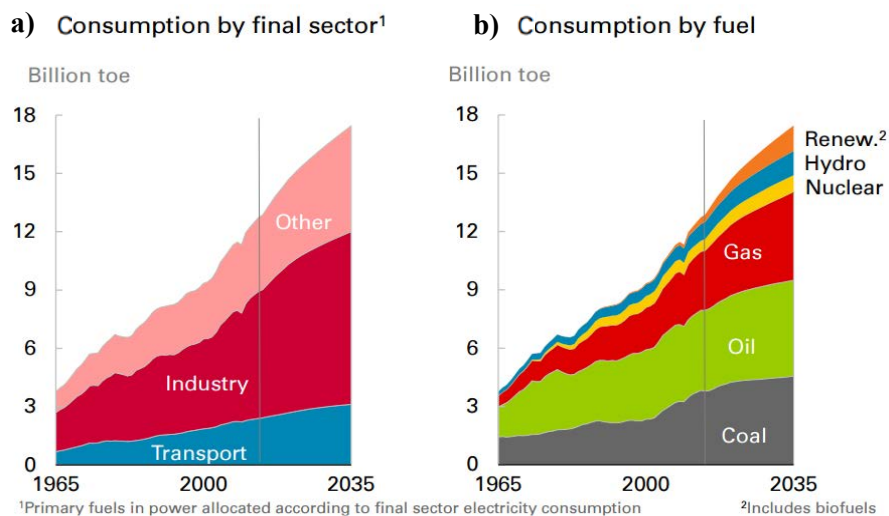


Figure 1.2 : Représentation graphique de la consommation en énergie a) par secteur final, b) par ressource [5].

1.1.3.a) Mobilité

De nombreux constructeurs automobiles s'intéressent à la technologie hydrogène, tels que Toyota [6] , Hyundai, Daimler, Honda, GM, BMW, etc. Le principe est simple, la voiture fonctionne grâce à une pile à hydrogène et est non-polluante puisque la réaction du dihydrogène et du dioxygène produit uniquement de l'eau.

Deux des limitations actuelles de cette technologie sont le prix d'une voiture à hydrogène qui demeure encore élevé (> 45000 euros), du au coût de la pile à combustible, mais qui pourrait chuter aux environs de 20000 euros d'ici 2020 [7]; ainsi que le manque d'infrastructures de recharge, nécessitant un investissement conséquent de la part des états et des entreprises, le nombre de stations-services délivrant de l'hydrogène étant encore très limité [8]. Toutefois, des pays comme le Japon et l'Allemagne viennent d'annoncer la construction de stations à hydrogène et investissent pour développer le réseau. En effet, au Japon un contrat a été signé avec Air Liquide pour équiper Tokyo, Nagoya, Osaka et Fukuoka d'une centaine de stations de rechargement d'ici à fin 2015. Fin 2015, Total, en partenariat avec Linde et McPhy, a ouvert une 5^{ème} station à hydrogène en Allemagne. Ce seront 50 stations de 700 bars qui vont être déployées en 2016 par le pétrolier [9][10]; et près de 400 stations d'ici à 2023, via l'initiative H₂ mobility, afin d'alimenter près de 500 000 véhicules. Des prévisions indiquent que le marché des voitures à hydrogène pourrait augmenter de 200 millions de dollars en 2015 à 73,8 milliards en 2030. Le nombre de véhicules H₂ pourrait atteindre 2% du parc mondial (soit 40 millions de véhicules) en 2030 et près de 10% au milieu du siècle [11].

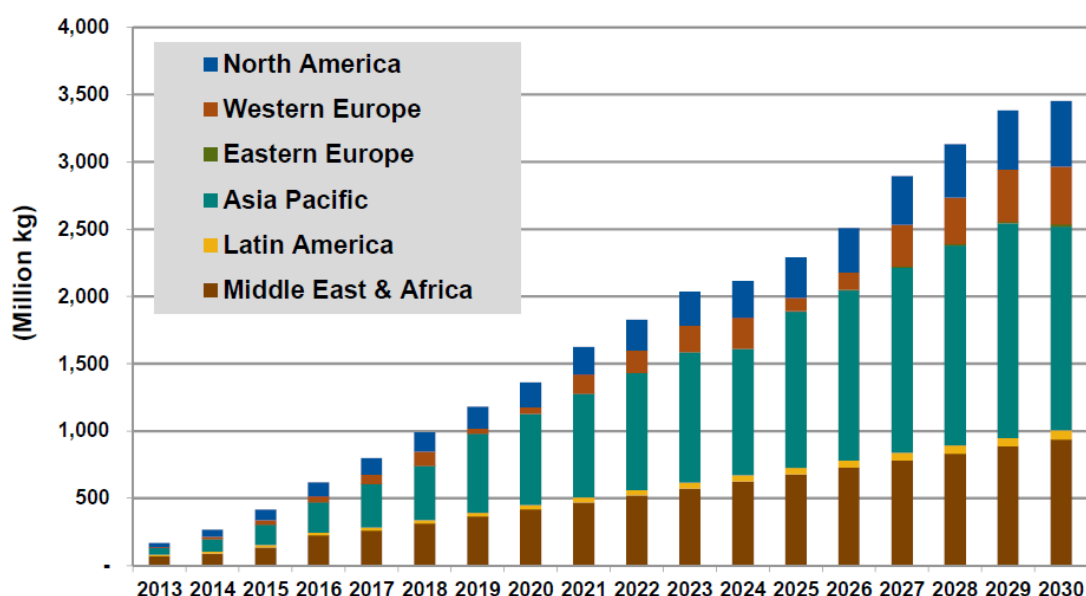


Figure 1.3 : Prédictions de la consommation d'hydrogène par région de production, marché mondial: 2013-2030 [12].

La figure 1.3 montre une croissance significative de la consommation de dihydrogène au cours de prochaines années. La répartition régionale de la demande est fortement corrélée à la croissance de la demande en H_2 par zone territoriale. Dans les pays d'Asie-Pacifique, la demande en hydrogène devrait augmenter dans le secteur des transports, il faudra donc produire au plus près d'ici 2030 [12].

1.1.3.b) Stockage de l'énergie

Parmi les énergies renouvelables, l'éolien et le solaire par exemple, sont des énergies intermittentes. Il est donc nécessaire de stocker l'énergie quand la production dépasse les besoins énergétiques. Les batteries sont connues depuis longtemps comme une méthode de stockage de l'énergie, tandis que le stockage en produisant du dihydrogène tend à se développer [13].

Le couplage panneau solaire ou éolienne-électrolyseur permet de produire de l'hydrogène quand la production d'électricité est supérieure à la consommation (cf. figure 1.4). Celui-ci est alors stocké, sous forme gazeuse sous pression, sous forme liquide, ou à l'état solide, sous forme d'hydrures de magnésium par exemple (technologie développée par la société McPhy Energy [14]), plus facilement utilisable. Puis, lorsque la demande en énergie est supérieure à l'offre, le dihydrogène est utilisé dans une pile à combustible pour restituer l'énergie stockée.

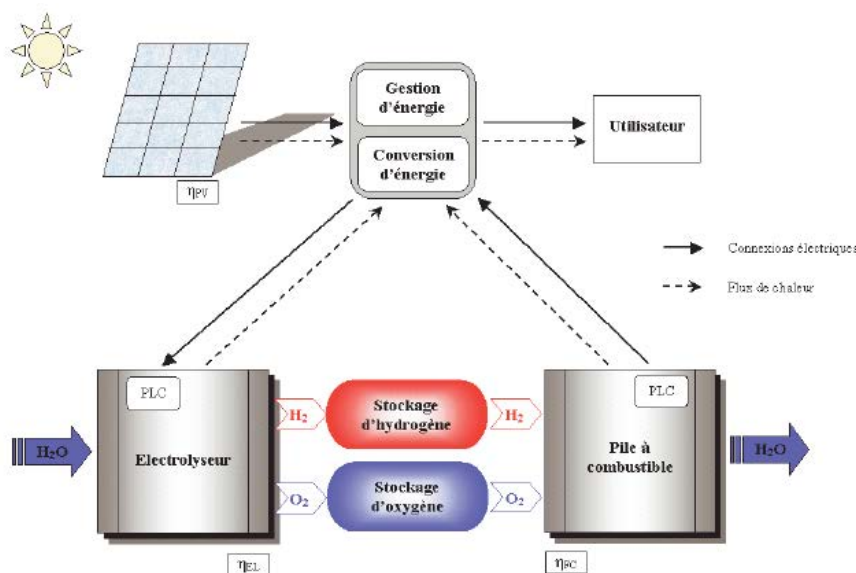


Figure 1.4: Schéma d'un dispositif panneau solaire, électrolyseur et pile à combustible [15].

Cependant, une étude d'Air Liquide montre que l'hydrogène ne pourra être compétitif avec les autres solutions de stockage que si le CAPEX (de l'anglais : Capital Expenditure, représente le coût de développement non-consommable ou l'investissement)

nécessaire pour les électrolyseurs baisse considérablement et que simultanément il y ait un accroissement des besoins de flexibilité du réseau électrique [16].

1.1.4 Méthodes de production

Si le dihydrogène est très abondant dans l'univers ; sur Terre, en revanche, il n'est présent que sous forme de traces dans l'air (0,005 ppmv, partie par millions en volume). Il est donc nécessaire de le produire.

Actuellement près de 95% de la production totale de dihydrogène est encore issue d'énergies fossiles (gaz naturel $\approx 49\%$, hydrocarbures liquides $\approx 29\%$ et charbon $\approx 18\%$). Les 5% restants sont produits par électrolyse de l'eau [3][17].

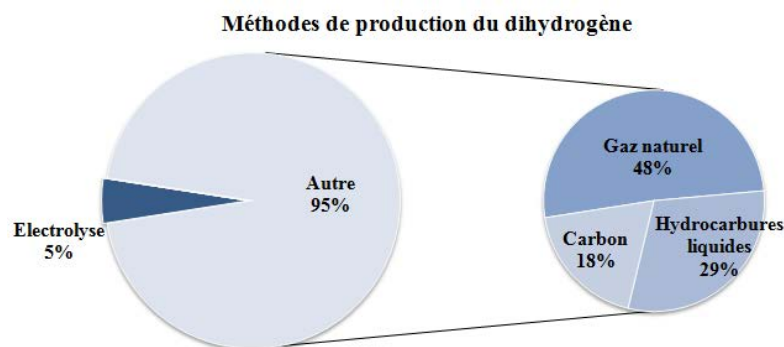


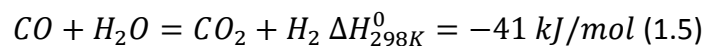
Figure 1.5 : La part des différents modes de production de H₂ dans le monde.

- Vaporeformage du méthane

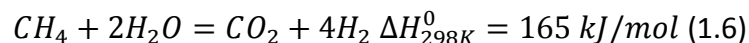
Ce procédé se décompose en trois étapes. Tout d'abord, il y a la production d'un mélange CO/H₂ appelé « gaz de synthèse » :



Ce procédé est endothermique et nécessite une synthèse à 900°C, 25 bars et en présence d'un catalyseur (souvent Ni). Puis, le monoxyde de carbone réagit avec de l'eau, à 200°C < T < 400°C :



La réaction globale, avec un rendement de 65 à 80% est alors :

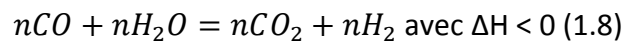
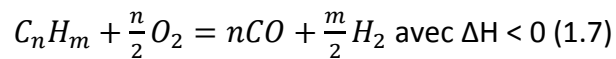


Il faut donc apporter de l'énergie pour que la réaction ait lieu.

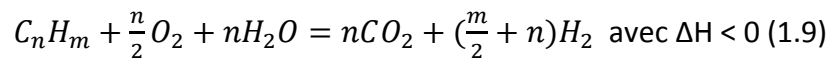
Enfin, la dernière étape est la purification du dihydrogène, pour le séparer du dioxyde de carbone. Le dihydrogène est alors obtenu avec une pureté comprise entre 95 et 99%.

- Oxydation partielle d'hydrocarbures

De même que pour le vaporeformage, la première réaction est la production de gaz de synthèse et la seconde permet la conversion du monoxyde de carbone :



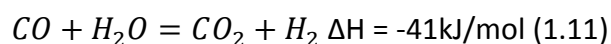
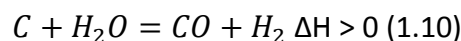
Soit :



Cette réaction est effectuée à haute température ($T > 1300^\circ\text{C}$) et à 50 bars. Ce procédé présente un ratio CO_2 émis/ H_2 produit plus important que dans le cas du vaporeformage du méthane.

- Gazéification du charbon

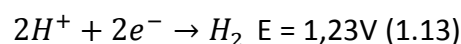
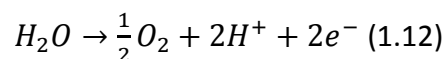
Cette réaction est endothermique, elle nécessite donc un apport de chaleur. Elle se produit à environ 1000°C . Tout comme les deux procédés précédents, il se forme également un gaz de synthèse, puis il y a conversion du CO:



Ce procédé est plus coûteux à mettre en œuvre que les deux précédents, en revanche il devient intéressant lorsque le prix du gaz naturel et des hydrocarbures sont élevés.

- Electrolyse de l'eau

Le dihydrogène peut être directement obtenu à partir de l'eau. Sous l'action d'un courant électrique, l'eau va être oxydée à l'anode en dioxygène et en protons, puis les protons vont être réduits à la cathode :



Le rendement de cette réaction est d'environ 50-80%. De meilleurs rendements peuvent être obtenus grâce à l'électrolyse haute température, où l'eau est introduite à l'état vapeur, souvent couplée aux réacteurs nucléaires. En augmentant la température, on diminue la part d'électricité à apporter au système (cf. 1.6).

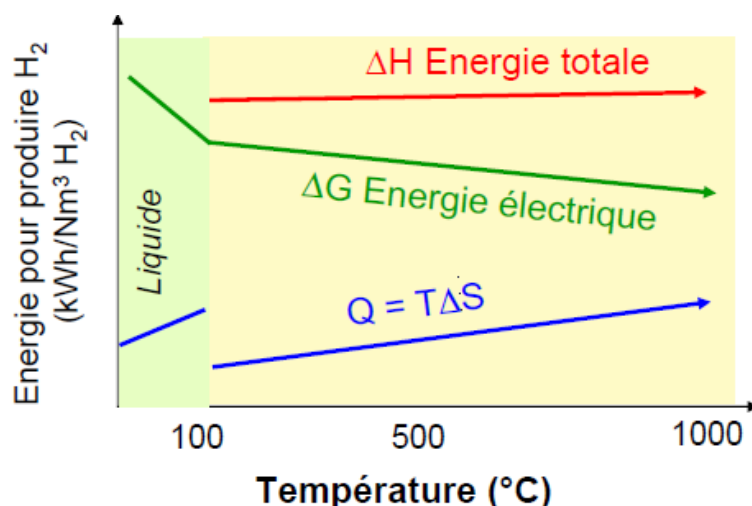


Figure 1.6 : Représentation graphique des différentes énergies nécessaires pour produire de dihydrogène en fonction de la température. Pour $T < 100^{\circ}\text{C}$, eau liquide ; puis pour $T > 100^{\circ}\text{C}$, eau à l'état vapeur [18].

La production de dihydrogène (cf. figure 1.7) par électrolyse coûte environ 3 à 4 fois plus cher que la production par reformage du gaz naturel. Le prix du dihydrogène produit par des électrolyseurs industriels peut fluctuer entre 5 et 30 €/kg d' H_2 suivant le prix de l'électricité, c'est pourquoi cette méthode de production n'est utilisée que dans le cas où une grande pureté de H_2 est requise (pureté à 99,999%).

Scénario		1	2	3	4	5	6
Coût de l'électrolyseur	€/kW	2 000	2 500	800	800	800	800
Rendement électrolyse	%	60 %	50 %	80 %	80 %	80 %	80 %
Production annuelle	kWh	7 000	2 000	2 000	1 000	500	7 000
Coût de l'électricité stockée	€/MWh	70	70	70	140	0	60
Coût de l' H_2 produit	€/kg	7,0	18,3	6,1	12,2	10,5	3,7
	soit \$/MBtu	68	177	59	118	102	36
	soit €/MWh	178	463	154	309	267	94

Figure 1.7: Coûts de production de l'hydrogène par électrolyse selon six scénarii [8].

Cette technologie est cependant potentiellement non émettrice de CO_2 . Encore faut-il que la source d'électricité soit elle-même non polluante. Le dihydrogène pourrait être intéressant économiquement si une taxe carbone avec un prix réellement contraignant était instaurée ou si les subventions aux énergies fossiles étaient supprimées. En effet, selon Fatih Birol, directeur de l'Agence Internationale de l'Energie : « Le prix du carbone est le meilleur moyen de traiter les problèmes des émissions selon la théorie économique. L'autre solution est l'élimination progressive des subventions aux énergies fossiles. Aujourd'hui en Europe, le

prix du carbone est de 10 dollars la tonne. Dans le monde chaque année, il y a plus de 500 milliards de dollars de subventions aux énergies fossiles, soit 110 dollars d'incitations par tonne de CO₂... » [19].

En outre, des efforts sont actuellement faits par les industriels pour produire un hydrogène « plus vert ». Dans le cadre de la COP 21, des industriels ont décidé d'agir pour le climat, à l'image d'Air Liquide et son initiative « Blue Hydrogen », qui s'est engagé à ce qu'au moins 50% de l'hydrogène nécessaire aux applications énergétiques soit produit sans rejet de CO₂ (qui sera capté et valorisé), d'ici à 2020. De plus, le groupe souhaite se tourner vers l'électrolyse de l'eau alimenté par de l'électricité d'origine renouvelable, la biomasse ou le biométhane [20].

Enfin, comme on a pu le voir, les méthodes de production du dihydrogène sont consommatrices en énergie, thermique ou électrique. Si on veut considérer le dihydrogène comme une source d'énergie propre, il faut qu'il soit lui-même produit à partir d'énergies « propres ». Dans ce cadre, les énergies renouvelables ou la biomasse sont des sources d'énergies intéressantes pour une production de dihydrogène plus propre.

Par exemple, sur la figure suivante, on peut voir les différents liens existants à partir de l'énergie solaire pour arriver au dihydrogène [21]. Cependant il faudrait réduire considérablement les coûts de production pour que cette voie se développe à grande échelle.

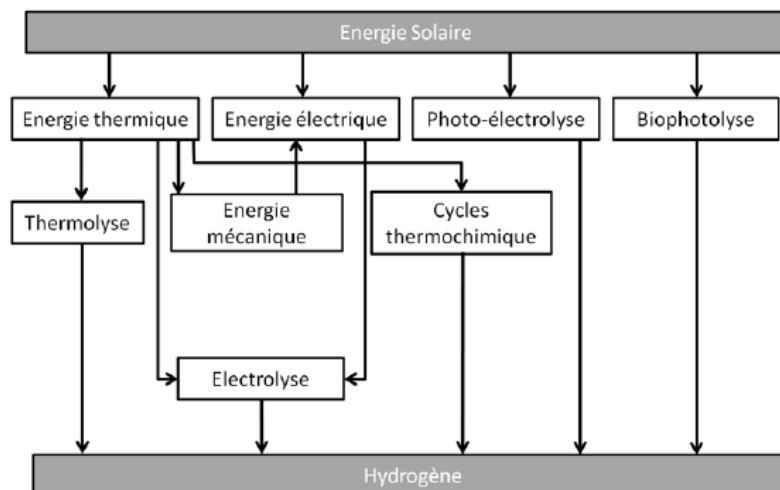


Figure 1.8: Différentes méthodes de conversion de l'énergie solaire en hydrogène [22].

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse à l'électrolyse de l'eau via l'énergie solaire, plus spécifiquement à la photoélectrolyse de l'eau, que l'on compare souvent au système panneau photovoltaïque couplé à un électrolyseur [23].

Sachant qu'un panneau photovoltaïque a un rendement d'environ 16-23% et un électrolyseur un rendement compris entre 50 et 80%, on aura alors un rendement théorique maximum < 30%. Tandis que la photoélectrolyse de l'eau présente un rendement maximum théorique de 35%. Toutefois, cette technologie est considérée comme économiquement rentable pour un rendement supérieur ou égal à 10% (dépend de la projection du prix des équipements) [24].

Pour parvenir à ces rendements, cela nécessite encore un effort de recherche notamment sur le design de la cellule complète, et plus particulièrement sur les matériaux, qui doivent être peu onéreux, performants et stables au cours du temps. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte.

1.2 Photoélectrolyse de l'eau

Fujishima et Honda ont publié pour la première fois en 1972 dans la revue *Nature* [25] un article décrivant une cellule électrochimique composée d'une photoanode, un semiconducteur de type n, TiO_2 en phase rutile, et d'une cathode en platine. Lorsqu'elle était exposée au soleil, cette cellule était capable de réaliser l'électrolyse de l'eau. Ils ont ainsi montré qu'il était possible de produire du dihydrogène directement à partir de l'énergie solaire, soit de convertir cette énergie en une énergie chimique stockable. Depuis ces premiers travaux, de nombreux articles ont été publiés sur la conversion et le stockage photoélectrochimique.

1.2.1 Principe général

La photoélectrolyse est une électrolyse qui utilise directement la lumière, en effet c'est un procédé qui permet de convertir la lumière en potentiel électrochimique, puis en énergie chimique, comme ce qui est observé lors de la photosynthèse des plantes vertes. C'est pourquoi on appelle ce type de réaction « photosynthèse artificielle ».

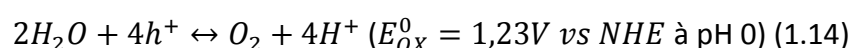
Il existe plusieurs types de configurations possibles pour une cellule photoélectrochimique à une ou deux photoélectrodes, et différents positionnements des électrodes par rapport au rayonnement lumineux [26].

Dans le cadre de cette thèse, la cellule photoélectrochimique est composée de deux photoélectrodes, une photoanode, semiconducteur de type n, et une photocathode, semiconducteur de type p, séparée par une membrane échangeuse de protons (type Nafion) et d'un électrolyte. Les semiconducteurs absorbent l'énergie solaire, générant alors une tension nécessaire pour décomposer l'eau.

Le principe général de la photoélectrolyse est représenté sur la figure 1.9.

Les photons de la lumière sont absorbés par un matériau semiconducteur de type n (photoanode) et excitent les électrons de sa bande de valence, générant ainsi des paires électron-trou. Un électron, après absorption d'un photon suffisamment énergétique pour lui permettre de franchir la bande interdite, passe alors de la bande de valence à la bande de conduction. Un trou (soit l'absence d'un électron) est donc simultanément créé dans la bande de valence.

Les trous atteignent la surface où ils réagissent avec les molécules d'eau présentes dans l'électrolyte. Celles-ci sont ainsi oxydées en dioxygène et en protons, selon l'équation:



Tandis que les électrons photogénérés passent de la bande de conduction via un circuit externe dans la bande de valence de la photocathode, créant ainsi un photocourant.

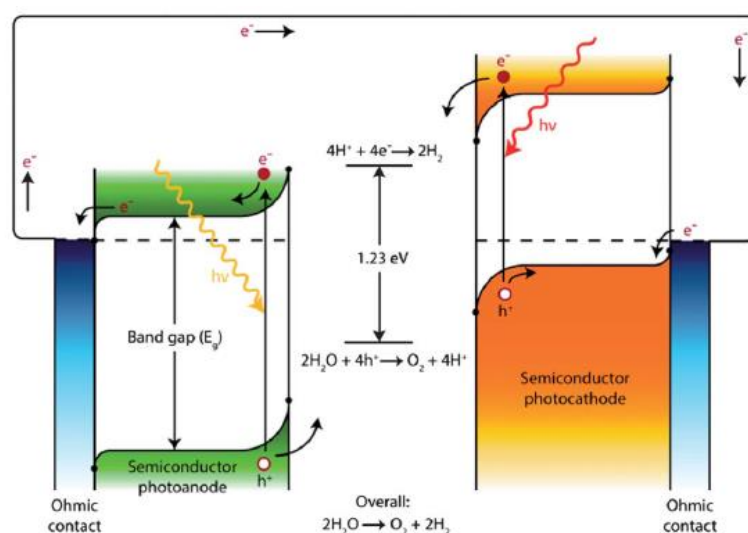
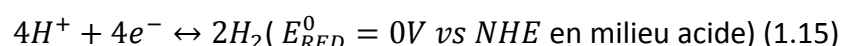
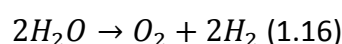


Figure 1.9: Schéma des diagrammes de bandes de la photoanode et de la photocathode [27].

Parallèlement, à la photocathode, lorsqu'elle est éclairée, il se forme également des paires électron-trou. La différence avec la photoanode est que cette fois ce sont les électrons qui vont à l'interface semiconducteur/électrolyte pour réduire les protons, résultants de l'oxydation de l'eau à la photoanode et diffusant à travers l'électrolyte, en dihydrogène, selon l'équation:



Ainsi l'équation générale de la réaction est simplement [28] :



dont la variation d'énergie libre de Gibbs est:

$$\Delta G = -n \times F \times \Delta E \quad (1.17)$$

Dans les conditions standards de température (298K) et de concentration (1mol/L, 1 bar), la tension de la cellule électrochimique ΔE vaut environ 1,23V, ce qui correspond à une variation d'énergie libre de Gibbs égale à 237 kJ/mol H_2 (cf. figure 1.10) [29].

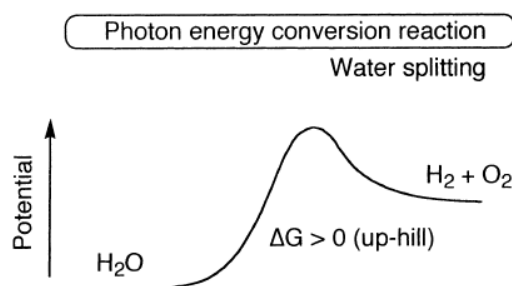


Figure 1.10: Schéma de la variation de potentiel au cours de la réaction d'électrolyse de l'eau [29].

1.2.2 Structure de bandes des semiconducteurs

Pour connaître certaines propriétés importantes dans le choix des semiconducteurs pour l'application visée, telle que l'absorption dans le visible, il est important d'étudier leur structure électronique. A ce sujet, il existe de nombreuses publications dans la littérature sur les calculs de structure électronique.

Il y a une différence entre les semiconducteurs pour lesquels les liaisons chimiques sont majoritairement covalentes et ceux dont les liaisons chimiques sont plutôt très polaires, voire ioniques. Ainsi, pour le silicium par exemple, les orbitales 3s et 3p s'hybrident en orbitales sp^3 . Puis, les orbitales sp^3 voisines interagissent pour former des combinaisons liantes et anti-liantes, créant ainsi respectivement les bandes de valence et de conduction du matériau, ainsi qu'une bande interdite (cf. figure 1.11).

D'autre part, dans le cas des semiconducteurs de type métal-oxyde, du fait de l'importante électronégativité de l'oxygène, les électrons de valence sont totalement ou partiellement transférés de l'oxygène vers l'ion métallique.

La figure 1.12 montre l'exemple de l'oxyde de titane rutile, étudié par Honda et Fujishima [25]. La bande de valence est principalement composée des orbitales 2p de l'oxygène tandis que la bande de conduction est principalement composée des orbitales 3p du titane.

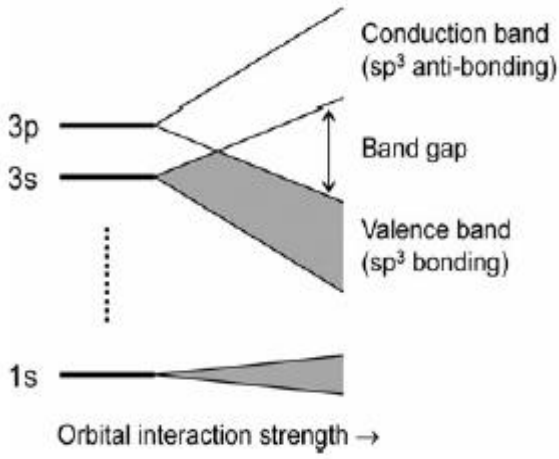


Figure 1.11: Représentation schématic de la formation des bandes de valence et de conduction, à partir respectivement des liaisons liantes et antiliantes des orbitales sp^3 dans le cas des semiconducteurs covalents [28].

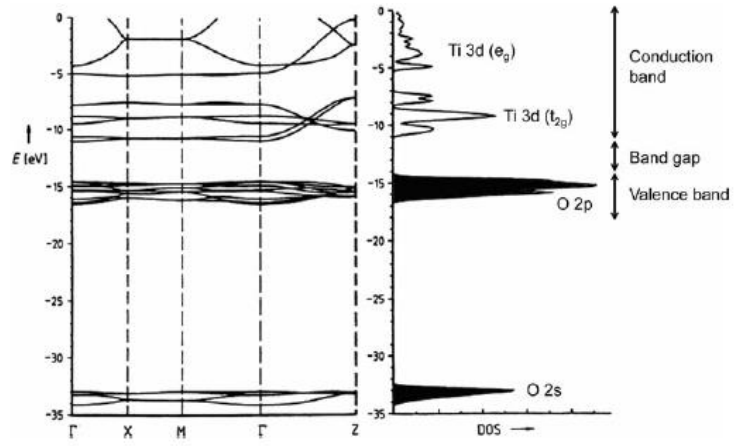


Figure 1.12: Structure de bande électronique à gauche et densité d'états (DOS) à droite de TiO₂ rutile [28].

A $T = 0K$, tous les électrons se situent dans la bande de valence et la bande de conduction est vide. En effet, il n'y a aucune énergie qui puisse être apportée aux électrons pour qu'ils quittent leur état lié. La fonction de distribution de Fermi-Dirac régit la distribution des électrons dans les différents états énergétiques :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (1.18)$$

Avec T , la température en K, k la constante de Boltzmann et E_F le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi E_F correspond à l'énergie dont la probabilité d'occupation est $\frac{1}{2}$.

Les différents niveaux d'énergie sont définis par rapport au niveau du vide ($E=0$). Ainsi, les énergies du bas de la bande de conduction E_C et du haut de la bande de valence E_V ont des valeurs définies qui dépendent des propriétés chimiques des matériaux. En effet, l'affinité électronique, qui correspond à l'énergie entre le bas de la bande de conduction et le vide est constante pour un matériau donné ; ainsi E_C et E_V sont fixes par rapport au vide. Tandis que le travail de sortie, soit la différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi, n'est pas constant. Il dépend en effet des conditions électriques du semiconducteur.

1.2.3 Porteurs de charges et dopage

A l'équilibre, on retrouve le nombre d'électrons ou de trous, respectivement dans les bandes de conduction et de valence, d'énergie E , à partir de la statistique de Fermi-Dirac (équation 1.18) et de la densité de niveaux permis au sein de ces bandes :

$$n = \int_{E_C}^{\infty} N_C(E) f(E) dE \quad (1.19)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} N_v(E)(1 - f(E))dE \quad (1.20)$$

avec $N_c(E)$ et $N_v(E)$ représentent respectivement les densités d'états énergétiques des électrons et des trous.

En estimant que la différence d'énergie entre chacun des extrema des bandes d'un semiconducteur et l'énergie du niveau de Fermi est supérieure à $2kT$, on peut ramener par approximation la fonction de distribution de Fermi-Dirac à une statistique de Boltzmann [30]:

$$f(E) \approx \exp\left(-\frac{|E-E_F|}{kT}\right) \text{ avec } E = E_V \text{ ou } E = E_C \quad (1.21)$$

On obtient alors :

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C-E_F}{kT}\right) \text{ avec } N_C = \frac{2}{h^3} \times (2\pi m_e^* kT)^{\frac{3}{2}} \quad (1.22)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F-E_V}{kT}\right) \text{ avec } N_V = \frac{2}{h^3} \times (2\pi m_h^* kT)^{\frac{3}{2}} \quad (1.23)$$

Avec N_C la densité effective d'états dans la bande de conduction, à $E=E_C$ et N_V la densité effective d'états dans la bande de valence, à $E=E_V$.

m_e^* et m_h^* sont les masses effectives respectivement des électrons et des trous. Un électron dans la bande de conduction est une particule dans un potentiel cristallin dont les forces agissent sur lui. C'est donc une particule quasi-libre de masse m_0 que l'on choisit de représenter par une quasi-particule libre de masse m_e (masse effective). Cette dernière est liée à la dérivée seconde de la courbure de bande de conduction pour les électrons et de valence pour les trous, par l'expression [31]:

$$m^* = \frac{h^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)} \quad (1.24)$$

a) Semiconducteurs intrinsèques

Dans un semiconducteur, si les électrons et les trous sont uniquement générés par excitation thermique ($T \neq 0$), alors la concentration des électrons dans la bande de conduction est égale à la concentration des trous dans la bande de valence : $n = p = n_i$ avec n_i la concentration intrinsèque de porteurs dans le matériau. Ce type de semiconducteur est appelé semiconducteur intrinsèque.

En outre, si on fait le produit des expressions (1.22) et (1.23), on obtient n_i^2 qui est toujours constant à une température donnée. On exprime donc la concentration intrinsèque par :

$$n_i = (N_C N_V)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (1.25)$$

On remarque que cette concentration intrinsèque dépend de la largeur de la bande interdite E_g . Elle est donc d'autant plus faible que le gap augmente [32].

Enfin, à partir de l'égalité $n=p$, on retrouve la position du niveau de Fermi :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (1.26)$$

b) Semiconducteurs extrinsèques

Les propriétés électriques d'un semiconducteur peuvent être modifiées :

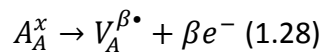
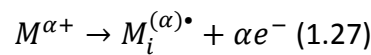
- Par introduction d'atomes étrangers (impuretés ou dopants) dans le réseau

Les propriétés chimiques des atomes introduits vont modifier les concentrations en électrons et en trous. En effet, ces atomes vont substituer des atomes du réseau et apporter des électrons dans la bande de conduction (atomes donneurs, concentration N_D) : $D \rightarrow D^+ + e_{(BC)}^-$ ou des trous dans la bande de valence (atomes accepteurs, concentration N_A) : $A + e_{(BV)}^- \rightarrow A^-$.

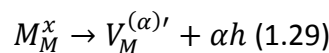
Ainsi, on obtient un semiconducteur de type n si après introduction on a : $n \gg p$, les électrons sont alors les porteurs de charge majoritaires et les trous les porteurs de charge minoritaires. C'est l'inverse pour un semiconducteur de type p, on a : $p \gg n$ et les porteurs de charges majoritaires sont les trous.

- Par écart à la stœchiométrie

Un écart à la stœchiométrie conduit à l'apparition de défauts ponctuels dans le solide. En effet, dans le cas d'un semiconducteur binaire par exemple, un excès de métal, par introduction d'atomes métalliques dans des sites interstitiels ou la formation de lacunes anioniques conduit à un dopage de type n :



Tandis que la formation de lacunes d'atomes métalliques ou l'introduction d'anions dans les sites interstitiels conduit à un dopage de type p :



$$A \rightarrow A_i^{(\beta)'} + \beta h \quad (1.30)$$

En moyenne, la concentration des impuretés dans un semiconducteur est de l'ordre de 10^{15} - 10^{18} cm^{-3} . Si l'on compare cette valeur à la concentration des atomes dans un matériau (environ 10^{22} cm^{-3}), le dopage ne représente que 0,1-100 ppm des sites du réseau.

- Concentration des porteurs de charge

Généralement la valeur de la concentration des dopants est bien supérieure à celle des concentrations intrinsèques n_i . Ainsi, avec leur ionisation complète, on obtient :

$$n \approx N_D \text{ dans le cas d'un SC de type n (1.31)}$$

$$p \approx N_A \text{ dans le cas d'un SC de type p (1.32)}$$

La concentration des porteurs minoritaires s'obtient à partir de l'expression à l'équilibre : $np = n_i^2$ (1.2.3.16):

$$p \approx \frac{n_i^2}{N_D} \text{ dans le cas d'un SC de type n (1.33)}$$

$$n \approx \frac{n_i^2}{N_A} \text{ dans le cas d'un SC de type p (1.34)}$$

Si on reprend les équations (1.22) et (1.23), en remplaçant n par N_D pour un semiconducteur de type n et p par N_A pour un semiconducteur de type p, on peut retrouver la position du niveau de Fermi, en effet :

$$\text{Pour un SC type n, on définit: } \Delta n = E_C - E_F = kT \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right) \quad (1.35)$$

$$\text{Pour un SC type p, on définit: } \Delta p = E_F - E_V = kT \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \quad (1.36)$$

Ainsi, plus le dopage augmente plus Δn et Δp diminuent. Le niveau de Fermi se rapproche alors des bandes de conduction et de valence respectivement. Ce type de dopant est appelé « peu profond » car le niveau se situe à environ $2kT$ de la bande de conduction ou de valence.

La figure 1.13 représente schématiquement les trois types de semiconducteur précédemment évoqués.

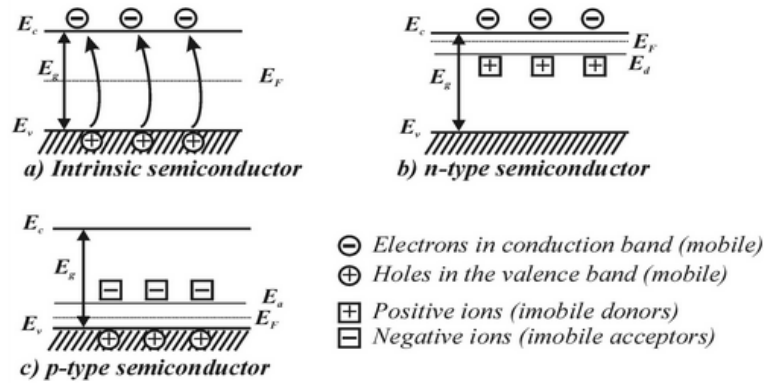


Figure 1.13: Les trois types de semiconducteur a) SC intrinsèque, b) SC de type n, c) SC de type p [33].

c) Pièges profonds

Il existe un autre type de dopants dit « profonds » qui sont souvent non-intentionnels et peuvent constituer des défauts. Pour ces « dopants », le niveau du donneur ou de l'accepteur se situe au milieu de la bande interdite. On peut connaître le degré d'ionisation du dopant par les formules suivantes :

$$\frac{N_D^+}{N_D} = \frac{1}{1 + g_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} \quad (1.37)$$

$$\frac{N_A^-}{N_A} = \frac{1}{1 + g_A \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} \quad (1.38)$$

Avec E_D et E_A les énergies du donneur et d'accepteur respectivement et g_D et g_A les facteurs de dégénérescence correspondants, qui reflètent la multiplicité des états d'énergie.

Ces dopants vont contribuer à la conductivité électrique, mais pas par activation thermique car l'énergie thermique ne sera pas suffisante pour avoir des transitions efficaces de la bande de valence vers ce niveau d'énergie ou de ce niveau d'énergie vers la bande de conduction. En revanche, ces niveaux peuvent se comporter comme un centre de recombinaison ou comme un centre de génération [34] :

- Lorsqu'un porteur est piégé sur un niveau, puis réémis vers la bande d'origine, le défaut est considéré comme un piège.
- Lorsqu'un porteur de signe opposé est également capturé avant que le premier ne soit réémis, alors le niveau est un centre de recombinaison.
- Ces niveaux au milieu du gap peuvent également permettre de le réduire quand il y a un apport en énergie lumineuse, via l'émission d'un électron de la bande de valence vers ces niveaux puis réémission de l'électron vers la bande de conduction.

Généralement ce sont les éléments de transition qui créent ce type de niveaux.

1.2.4 Transitions optiques

L'absorption des photons s'effectue par excitation d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ainsi, elle va dépendre de la structure de bandes du semiconducteur.

On distingue deux cas de figure :

a) Transition directe

Le plus haut niveau d'énergie de la bande de valence et le plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction sont positionnés au niveau du même vecteur d'onde k , qui définit la direction de propagation d'une onde. Alors la transition optique est dite *directe* et ne nécessite pas de changement de moment cristallin. Le coefficient d'absorption (en m^{-1}) est alors lié à l'énergie des photons incidents selon la relation :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.39)$$

où A est une constante qui dépend du matériau.

b) Transition indirecte

Lorsque les extrema des bandes de valence et de conduction ne sont pas alignés verticalement (i.e. selon le même vecteur d'onde), les transitions optiques, à des énergies proches du band gap, ne peuvent s'effectuer directement. On parle donc de transitions *indirectes*. Celles-ci seront possibles uniquement en changeant de vecteur d'onde, ce qui requiert des interactions avec les phonons (vibrations du réseau, d'énergie très faible par rapport aux photons). La loi décrivant ce type transition à deux particules (photon et phonon) est :

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^2 \quad (1.40)$$

où B est une constante qui dépend du matériau (en général elle est plus petite que A , la constante pour un matériau à gap direct). Ainsi, ces transitions à plusieurs particules étant moins probables, le coefficient d'absorption dans le cas présent est nettement inférieur à celui d'un semiconducteur à gap direct. Cela explique pourquoi les matériaux à gap indirect doivent avoir une épaisseur bien plus importante que les matériaux à gap direct pour absorber complètement les photons incidents.

On retrouve souvent tracées dans la littérature des « courbes de Tauc ». Il s'agit d'une extrapolation des formules (1.39 et 1.40) précédentes, en traçant $(\alpha h\nu)^m$ en fonction de $h\nu$, avec $m = 2$ dans le cas d'un matériau à gap direct et $m = 1/2$ pour un matériau à gap

indirect. Cette méthode permet de savoir en traçant les courbes avec les deux exposants si le semiconducteur étudié possède un gap direct ou indirect.

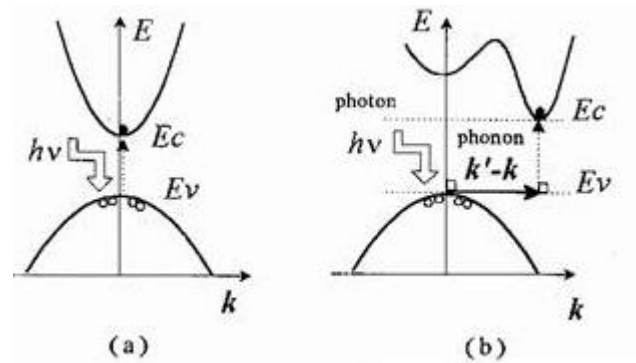


Figure 1.14: Absorption de photons dans un SC à gap a) direct, b) indirect [35].

1.2.5 Conductivité des semiconducteurs

La conductivité est un paramètre important dans l'étude de matériaux semiconducteurs, spécialement dans le cas de semiconducteurs indirects puisque leur épaisseur sera plus grande que celle d'un semiconducteur direct pour absorber toute la lumière incidente. Ainsi, les électrons et les trous photogénérés devront parcourir plus de distance afin d'atteindre une interface (avec un autre matériau ou avec un électrolyte dans le cadre de ces travaux).

La conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q\mu_n n + q\mu_p p \quad (1.41)$$

- Avec n et p : concentration en électrons et en trous, en cm^{-3} , qui se déduit de la densité d'états et de la probabilité d'occupation.
- q : la charge élémentaire
- μ_n et μ_p : mobilité des électrons (n) et des trous (p), en $\text{cm}^2/\text{V.s}$

La mobilité est liée à la masse effective par la relation :

$$\mu = \frac{q \times \tau}{m^*} \quad (1.42)$$

avec τ le temps de relaxation (ou durée moyenne de parcours).

Enfin, on remarque que pour les semiconducteurs, la conductivité augmente avec la température. En effet, même si la mobilité diminue suite à un nombre de collisions plus important, la densité de porteurs augmente avec la température et compense la baisse de mobilité. L'effet inverse est observé avec les métaux où les densités de porteurs

n'augmentent pas avec la température et dont les interactions avec les défauts du réseau augmentent.

1.2.6 Jonction semiconducteur-liquide

a) Interface semiconducteur/électrolyte

Lorsqu'un semiconducteur est immergé en solution, des charges apparaissent à la surface. L'origine de ces charges provient d'une part des électrons, ou des trous piégés dans les états de surface. D'autre part, les molécules de l'électrolyte (souvent polaires ou des ions non solvatés) qui viennent s'adsorber sur la surface du semiconducteur crée également des charges. Cette couche compacte d'ions est appelée couche de Helmholtz. Avec la surface du semiconducteur, elle constitue l'analogie d'un condensateur plan, dont la capacité C_H est :

$$C_H = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} \quad (1.43)$$

avec ε_0 la permittivité du vide, ε la permittivité relative du semiconducteur et d la largeur de la couche.

Sur la figure 1.15, le plan interne de Helmholtz (ihp) représente les ions adsorbés sur la surface ; tandis que le plan externe de Helmholtz (ohp) représente la distance d'approche minimale des ions solvatés. La distance d , entre les deux plans, est de l'ordre de quelques angströms, due à la couche de solvatation autour des ions.

La chute de potentiel dans cette zone est :

$$V_H = \frac{Q}{C_H} \approx \frac{2.3kT}{e} (PZC - pH) \quad (1.44)$$

avec PZC, le point de charge nulle, soit le pH de l'électrolyte pour lequel le semiconducteur possède un potentiel électrique neutre. On note surtout que le potentiel dans la couche de Helmholtz varie de -59 mV par unité de pH (25°C).

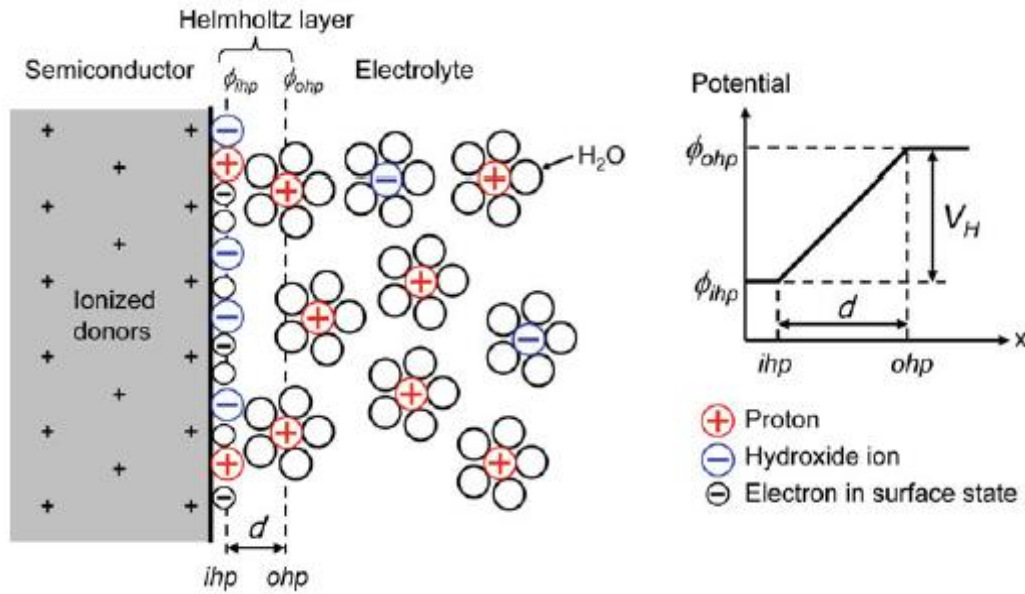


Figure 1.15: Représentation schématique de l'interface semiconducteur/électrolyte et de la couche de Helmholtz [28].

b) Mise en contact de deux milieux

Lorsque deux milieux sont mis en contact, la condition d'équilibre thermodynamique est l'égalisation de leur potentiel chimique, équivalent au niveau de Fermi pour les physiciens.

Il y a donc un échange électronique à l'interface des deux milieux. L'apparition de charges électriques, de charges opposées de part et d'autre de l'interface, va créer une « charge d'espace », qui est accompagnée d'un champ électrique. On peut l'évaluer, ainsi que l'évolution spatiale du potentiel dans chacun des milieux, à partir de l'équation de Poisson:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon(x)\varepsilon_0} \quad (1.45)$$

avec x la distance à partir de l'interface, $\rho(x)$ la densité de charges en x , $\varepsilon(x)$ la permittivité relative du matériau en x .

- Cas théorique

On met en contact un milieu A, dont la densité de charges fixes est négative : $-qN_A$ sur une distance $x_A (>0)$ et un milieu B, de densité de charges fixes positive : qN_B sur une distance $x_B (>0)$. $x_A + x_B$ représente la zone de charge d'espace (ZCE) totale. Pour connaître la variation du potentiel électrostatique, il faut résoudre le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2V}{dx^2} = \frac{qN_A}{\epsilon\epsilon_0} \text{ avec } -x_A < x < 0 \text{ (1.46)} \\ \frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{qN_B}{\epsilon\epsilon_0} \text{ avec } 0 < x < x_B \text{ (1.47)} \\ \frac{d^2V}{dx^2} = 0 \text{ pour } x < -x_A \text{ et } x > x_B \text{ (1.48)} \\ N_A x_A = N_B x_B \text{ (1.49)} \\ V_I = V_A + V_B \text{ (1.50)} \end{array} \right.$$

En intégrant les expressions les deux premières expressions, on obtient le champ électrique $E = -\frac{dV}{dx}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} E = -\frac{qN_A}{\epsilon\epsilon_0}(x_A + x) \text{ avec } -x_A < x < 0 \text{ (1.51)} \\ E = \frac{qN_B}{\epsilon\epsilon_0}(x_B - x) \text{ avec } 0 < x < x_B \text{ (1.52)} \end{array} \right.$$

On retrouve ainsi facilement les chutes de potentiel dans les milieux A et B :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_A = -\frac{qN_A}{2\epsilon\epsilon_0}(x_A + x)^2 \text{ (1.53)} \\ V_B = -\frac{qN_B}{2\epsilon\epsilon_0}(x_B - x)^2 \text{ (1.54)} \end{array} \right.$$

Avec :

$$x_A + x_B = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{q} \frac{N_A + N_B}{N_A N_B} V_I \right)^{1/2} \text{ (1.55)}$$

- Application à l'interface électrode/électrolyte

Dans le cas d'une interface électrode/électrolyte, on a : $E_F = E_{redox}$. De plus, le dopage équivalent dans un électrolyte est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , tandis que pour un semiconducteur dopé, le dopage est de l'ordre de 10^{15} - 10^{18} cm^{-3} .

Ainsi : N (semiconducteur dopé) $\ll N$ (électrolyte), d'après les équations précédentes du cas théorique, on en déduit que : x (semiconducteur) $\gg x$ (électrolyte) et donc que : $V_I \approx V_{semiconducteur}$ et $V_{électrolyte} \approx 0$.

On en conclut que la chute de potentiel électrostatique s'effectue dans le milieu le moins dopé, soit ici à l'interface, dans le semiconducteur avec $V_I > 0$ pour un type n et $V_I < 0$ pour un type p.

D'après les approximations précédentes, l'épaisseur de la couche de déplétion W est déterminée par la plus faible concentration en dopant, d'où :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{SC}}{qN_{SC}}} \quad (1.56)$$

Sur la figure 1.16, on voit la courbure de bandes des semiconducteurs due à la chute de potentiel V_{SC} après mise en contact avec l'électrolyte. Dans la zone de charge d'espace, la distance entre les bandes et le niveau de Fermi varie, tandis que dans le bulk, zone de neutralité électrique, la distance ne varie pas.

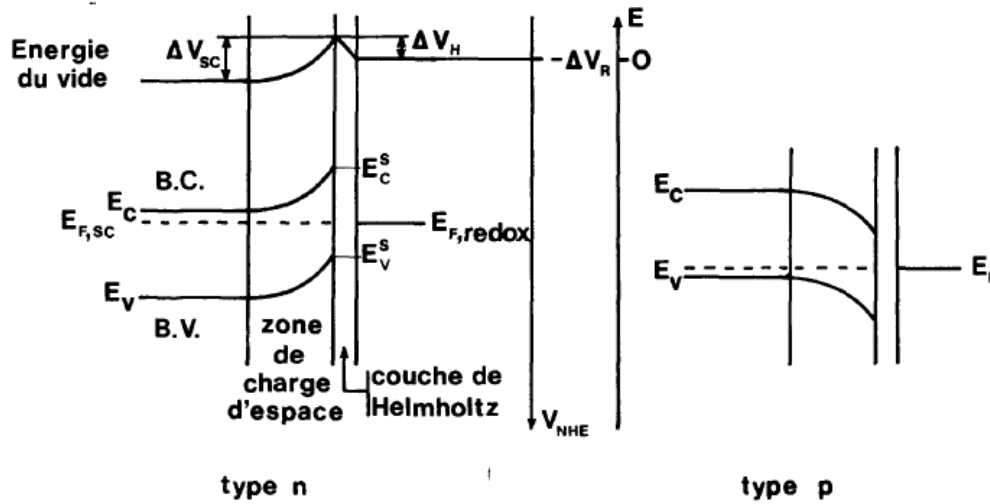


Figure 1.16: Représentation schématisée de l'interface semiconducteur (type n à gauche et type p à droite) / électrolyte [36].

c) Polarisation

Quand on applique une polarisation ΔV à l'interface semiconducteur/électrolyte, cela revient à modifier les positions relatives des niveaux de Fermi, dans l'électrode et dans la solution [37][38] :

$$E_F = E_{redox} - q\Delta V \quad (1.57)$$

Comme vu dans le cas théorique précédemment, en régime de déplétion, la variation de potentiel aura lieu essentiellement dans la zone de charge d'espace du semiconducteur. Pour augmenter la couche de déplétion d'un semiconducteur de type n, il faut appliquer une polarisation positive, dans le cas d'un semiconducteur de type p, elle doit être négative.

Sachant que la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz est négligeable, on en déduit que les bords des bandes en surface restent inchangées et sont donc fixes par rapport au niveau de Fermi de l'électrolyte.

d) Potentiel de bande plate

On vient de voir que lorsqu'on polarise un semiconducteur, cela influe sur la courbure des bandes. En effet, l'application d'un potentiel cathodique entraîne une diminution de la courbure des bandes pour un semiconducteur de type n, et l'inverse pour un semiconducteur de type p.

On appelle potentiel de bande plate, le potentiel du niveau de Fermi d'un semiconducteur isolé. On relie cette valeur à la position des bandes en surface, qui sont fixes comme expliqué précédemment :

$$E_{C,surface} = E_{BP} + \Delta n \quad (1.58) \text{ pour un semiconducteur de type n}$$

$$E_{V,surface} = E_{BP} + \Delta p \quad (1.59) \text{ pour un semiconducteur de type p}$$

Avec E_{BP} l'énergie correspondant au potentiel de bande plate.

On peut retrouver la valeur de E_{BP} via la capacité à l'interface en régime de déplétion. En effet, on sait que la zone de charge d'espace du semiconducteur et la couche de Helmholtz possèdent chacune une capacité, celles-ci sont en série, donc :

$$\frac{1}{C_{totale}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1.60)$$

$$\text{Sachant que } C_{SC} \ll C_H, \text{ on a : } \frac{1}{C_{totale}} \approx \frac{1}{C_{SC}} = \frac{dV_{SC}}{Q_{SC}} \quad (1.61)$$

avec $V_{SC} = |V - V_{BP}|$, V le potentiel entre le niveau de fermi et l'électrode de référence.

Ensuite, en utilisant la distribution de Boltzmann pour décrire la distribution des électrons dans la zone de charge d'espace et la loi de Gauss relative au champ électrique, l'équation de Poisson peut être résolue et on obtient l'équation de Mott-Schottky [39] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (1.62) \text{ pour un semiconducteur de type n}$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (1.63) \text{ pour un semiconducteur de type p}$$

e) Influence du pH

Comme on a pu le voir dans le paragraphe 1.2.6.a), si V_H n'est pas affecté par la polarisation, il dépend en revanche du pH. Si la surface d'un semiconducteur en contact avec un électrolyte aqueux peut réagir avec les ions H^+ ou OH^- (ce qui est le cas généralement des

oxydes) alors on en déduit que les bandes vont dépendre également du pH et être translatées de -59mV par unité de pH par rapport au potentiel redox de l'électrolyte [40].

A première vue, si la réduction d'une espèce n'est pas possible due à une énergie trop faible de la bande de conduction d'un semiconducteur, une augmentation de pH pourrait être une stratégie envisagée pour que la réaction puisse avoir lieu. Cependant, dans le cas de l'électrolyse de l'eau, cette stratégie n'est pas valable puisque les potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau dépendent aussi du pH via l'équation de Nernst :

$$E_{red} = E_{red}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{H_2}^2}{[H^+]^4} \right) = E_{red}^0 - \frac{2.3RT}{F} (\log(p_{H_2}^{1/2}) + pH) \quad (1.64)$$

$$E_{ox} = E_{ox}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(p_{O_2} [H^+]^4) = E_{ox}^0 + \frac{2.3RT}{F} (\log(p_{O_2}^{1/4}) - pH) \quad (1.65)$$

Ainsi, les potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau varient avec le pH de la même façon que la position des bandes, de -59mV par unité de pH [28].

f) Jonction semiconducteur/électrolyte sous illumination

Lorsque la surface d'un semiconducteur est éclairée avec une lumière dont l'énergie des photons est supérieure à la largeur de la bande interdite, les photons sont absorbés, créant alors une paire électron-trou. Cette paire est séparée sous l'effet du champ électrique existant dans la zone de charge d'espace. Les porteurs minoritaires sont alors entraînés vers la surface du semiconducteur tandis que les porteurs majoritaires sont entraînés vers le circuit externe, générant ainsi un courant sous illumination, appelé photocourant. Un photopotential ΔV_{ph} apparaît, qui diminue la courbure des bandes du semiconducteur comme on peut le voir sur la figure 1.17.

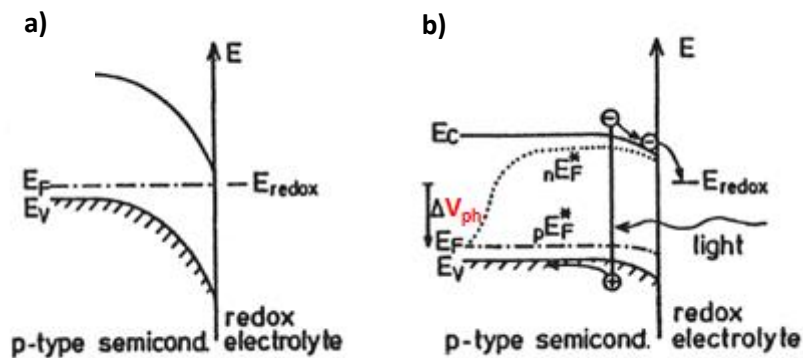


Figure 1.17 : Représentation schématique des bandes d'un semiconducteur de type p en contact avec un électrolyte a) dans l'obscurité et b) sous illumination [41].

Ainsi, le photocourant apparaît dans le régime de déplétion, dans lequel le champ électrique au sein de la zone de charge d'espace du semiconducteur est important. Au

potentiel de bande plate, la zone de charge d'espace a disparu, il n'y a donc plus de séparation des charges photogénérées, qui par conséquent se recombinent et annule le photocourant. Sur la figure 1.18, les courbes courant-tension présentent une allure de « vague » qui débute au voisinage du potentiel de bande plate. Le photocourant est proportionnel au flux lumineux incident. Le courant total observé prend également en compte le courant dans l'obscurité, ainsi :

$$J_{total} = J_{ph} + J_{obscurité} \quad (1.66)$$

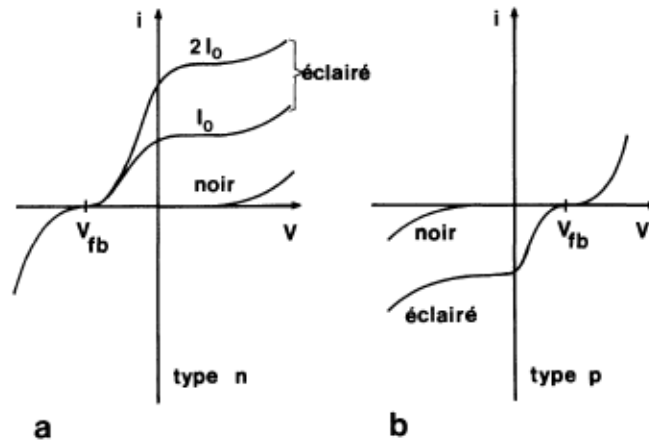


Figure 1.18: Courbes intensité-potential dans le noir et sous illumination, d'un semiconducteur a) de type n, b) de type p en contact avec un électrolyte [36].

Le modèle de Gärtner-Butler donne une expression du photocourant, en supposant qu'il n'y a pas de recombinaison :

$$J_{ph} = q\varphi_0 \left(1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L}\right) \quad (1.67)$$

avec q la charge élémentaire de l'électron, φ_0 le flux de photons incident, α le coefficient d'absorption optique, W la largeur de la zone de charge d'espace et L la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

En faisant l'approximation que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et que la longueur de zone de charge d'espace sont petites devant la longueur d'absorption des photons, on a : $\alpha L \ll 1$ et $\alpha W \ll 1$. On peut donc faire un développement limité à l'ordre 1 de $\exp(-\alpha W)$, en le remplaçant par : $1 - \alpha W$. On obtient alors l'expression suivante [36]:

$$J_{ph} = q\varphi_0 \alpha W = q\varphi_0 \alpha \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 |V - V_{BPL}|}{qN_{SC}}} \quad (1.68)$$

D'après l'équation précédente, on remarque qu'une augmentation de la concentration des porteurs majoritaires entraîne une diminution du photocourant. Il faut donc trouver un optimum entre l'augmentation du nombre de porteurs qui permet d'augmenter la conductivité du matériau et la longueur de la zone de charge d'espace qui permet de dissocier les paires électron-trou. De plus, au potentiel de bande plate, il n'y a aucun photocourant. Enfin, il y a des pertes par recombinaison pour les photons absorbés dans la zone III du semiconducteur sur la figure 1.19 car la longueur d'absorption des photons est grande devant la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et la longueur de la zone de charge d'espace.

On note qu'un courant de saturation est atteint lorsque : $\alpha W > 1$. Dans ce cas, tous les porteurs photogénérés sont créés dans la zone de charge d'espace, soit la zone I de la figure 1.19, alors toutes les paires électron-trou photogénérées sont séparées sous l'effet du champ électrique et participent donc au photocourant. Il n'y a pas de perte par recombinaison. Les porteurs de charge photogénérés dans la zone II participent également au photocourant, en diffusant jusqu'à la zone I où le champ électrique présent dans la zone de charge d'espace assure une bonne séparation des charges.

Il s'agit d'un modèle simple pour formaliser le photocourant. Il en existe d'autres qui prennent en compte notamment les phénomènes de recombinaison des porteurs et les mécanismes d'échange électronique à l'interface semiconducteur/électrolyte, qui font l'objet de simulations sur ordinateur pour résoudre des équations très complexes.

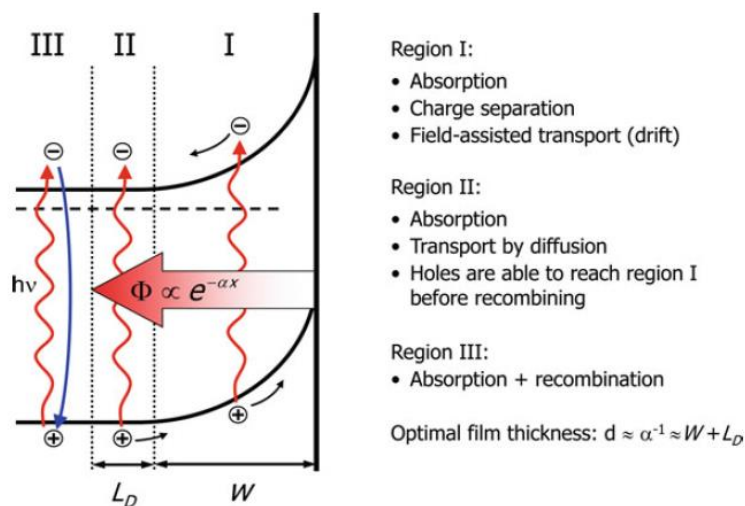


Figure 1.19: Les différentes zones d'absorption dans un semiconducteur de type n. Tous les porteurs de charge photogénérés entre la surface et la distance $W + L_D$ contribuent au photocourant. Les porteurs de charge générés dans la zone III se recombinent [28].

1.2.7 Stabilité des électrodes sous éclairement

A l'interface semiconducteur/électrolyte, les réactions électrochimiques peuvent impliquer le matériau d'électrode lui-même lorsqu'il y a passage d'un courant (conditionné par la probabilité d'échange électronique à la surface du semiconducteur, avec des ions de l'électrolyte ou des atomes du semiconducteur). Dans ce cas, il y a photodécomposition du semiconducteur sous éclairement.

En considérant un semiconducteur, celui-ci peut potentiellement subir deux types de réaction de décomposition :

- Décomposition anodique

Elle est associée à l'oxydation du matériau d'électrode par un trou. Elle peut se produire pour un semiconducteur de type n sous éclairement ou pour un semiconducteur de type p dans l'obscurité.

- Décomposition cathodique

Elle est associée à la réduction du matériau d'électrode par un électron. A l'inverse de la décomposition anodique, elle peut se produire pour un semiconducteur de type p sous éclairement ou pour un semiconducteur de type n dans l'obscurité.

Tout comme les potentiels redox en solution, on peut définir les potentiels de décomposition des matériaux d'électrode par rapport aux bandes d'énergies à l'interface, avec nE_{decomp} pour la décomposition cathodique et pE_{decomp} pour la décomposition anodique.

Sur la figure 1.20 sont présentés les différents cas possibles [42] :

- a) Le semiconducteur est **stable** thermodynamiquement vis-à-vis des décompositions anodique et cathodique : $nE_{\text{decomp}} > E_C$ et $pE_{\text{decomp}} < E_V$.
- b) Le semiconducteur est **instable** thermodynamiquement vis-à-vis des décompositions anodique et cathodique : $nE_{\text{decomp}} < E_C$ et $pE_{\text{decomp}} > E_V$.
- c) Le semiconducteur est **stable** thermodynamiquement vis-à-vis de la décomposition cathodique et **instable** vis-à-vis de la décomposition anodique : $nE_{\text{decomp}} > E_C$ et $pE_{\text{decomp}} > E_V$.
- d) Le semiconducteur est **stable** thermodynamiquement vis-à-vis de la décomposition anodique et **instable** vis-à-vis de la décomposition cathodique : $nE_{\text{decomp}} < E_C$ et $pE_{\text{decomp}} < E_V$.

Enfin, la stabilité du semiconducteur sera surtout dictée par la cinétique des échanges.

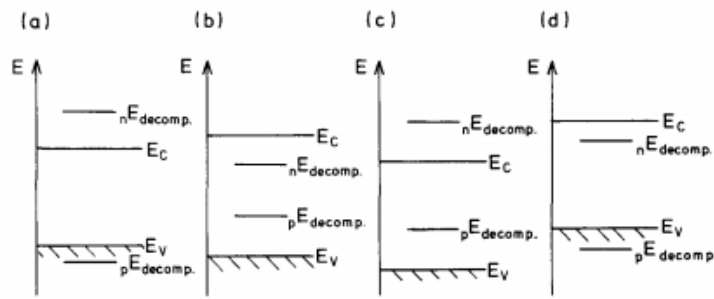


Figure 1.20: Corrélation entre la position en énergie des bords de bandes et les potentiels de décomposition [42].

1.2.8 Rendements d'une photoélectrolyse

On peut mesurer la performance d'une ou deux photoélectrodes via trois rendements :

a) Rendement quantique (IPCE)

Le rendement quantique d'un semiconducteur ou IPCE en anglais (Incident photon-to-current conversion efficiency) est le rapport entre le nombre de porteurs photogénérés collectés et le nombre de photons incidents qui arrive à la surface de l'électrode, soit :

$$IPCE(\lambda) = \frac{hcJ_{ph}(\lambda)}{e\lambda P(\lambda)} \quad (1.69)$$

avec h , la constante de Planck ($= 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s), c la vitesse de la lumière dans le vide ($= 3,10^8$ m/s), J_{ph} la densité de photocourant (en mA/cm²) à la longueur d'onde λ (en nm), e la charge élémentaire ($= 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et $P(\lambda)$ la puissance lumineuse incidente (en mW/cm²) à la longueur d'onde λ .

b) Rendement faradique

Le rendement faradique η_F de production d'une espèce chimique au cours d'une électrolyse est le rapport de la quantité d'électricité qui a servi à produire l'espèce chimique étudiée sur la quantité totale d'électricité qui traverse la cellule, pendant un temps défini.

On calcule donc pour la production d'hydrogène : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$$\eta_F = \frac{2n_{H_2}F}{I_{ph}t} \quad (1.70)$$

avec : n_{H_2} la quantité de H₂ (en mol) produite pendant le temps t (en s), I_{ph} est l'intensité du courant photogénéré (en A), F est la constante de Faraday = 96500s. A/mol.

Généralement proche de 1, les éventuelles réactions secondaires de photocorrosion par exemple, tendent à diminuer l'efficacité faradique.

c) Rendement Solar-to-Hydrogen (STH)

On calcule le rapport entre la puissance électrique qui sert à produire directement du dihydrogène grâce au système photoélectrochimique (modulo la puissance électrique qu'il faut apporter au système si nécessaire) et la puissance lumineuse incidente:

$$\eta_{STH} = \frac{J_{ph}\eta_F(V_{redox}-V_{bias})}{P_{light}} \quad (1.71)$$

avec V_{redox} est une différence de potentiel généralement égale à 1,23V (25°C, basé sur la variation d'énergie libre de Gibbs pour l'électrolyse de l'eau, cf. 1.1.1), V_{bias} la différence de potentiel entre les deux électrodes, η_F le rendement faradique et J_{ph} le photocourant généré (en mA/cm²) à la puissance de la lumière incidente P_{light} (en mW/cm²).

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet de construction d'une cellule photoélectrochimique à deux photoélectrodes, séparées par une membrane. La suite de ce manuscrit se concentrera sur la recherche de matériaux comme photocathode, domaine moins étudié que la photoanode.

1.3 Matériaux pour la photocathode

1.3.1 Caractéristiques générales

Pour rappel, un potentiel d'au moins 1,23V est nécessaire pour effectuer l'électrolyse de l'eau (sans compter les surtensions). De plus, un semiconducteur doit posséder certaines propriétés spécifiques pour pouvoir être utilisé en tant que photoélectrode et plus spécialement, en tant que photocathode :

- Avoir une largeur de bande interdite la plus faible possible afin d'absorber le plus de photons possible ; d'autant plus que le visible représente 40% du rayonnement solaire sur Terre et l'infrarouge 55% (5% d'ultra-violet, cf. figure 1.21).

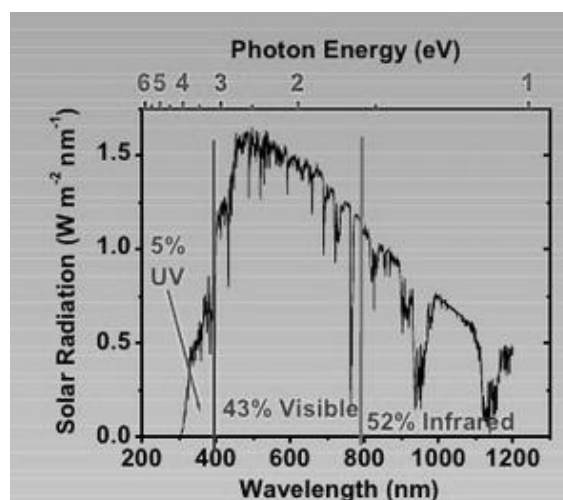


Figure 1.21 : Spectre solaire sur Terre.

- Être stable chimiquement en milieu aqueux dans le noir et sous illumination
- Avoir le bas de la bande de conduction d'énergie (E_{BC}) supérieure à l'énergie nécessaire pour la réduction des protons en dihydrogène : $E_{BC} > -q \times E^0(H^+|H_2)$.
- Transporter efficacement les charges au sein du matériau
- Avoir un faible coût de production et être composé d'éléments abondants dans l'optique d'une potentielle application industrielle

1.3.2 Familles de matériaux connues

1.3.2.1 Oxyde de cuivre Cu_2O

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , est appelé également oxyde cuivreux ou cuprite (état naturel). Parmi les oxydes de métaux de transition, Cu_2O a été très étudié pour ses propriétés, sa non-toxicité, son faible coût, son abondance sur Terre et parce qu'il est facile à synthétiser. Les applications actuelles de Cu_2O se concentrent principalement sur les capteurs chimiques, les cellules solaires, les batteries, la catalyse et la photocatalyse.

a) Propriétés structurales

Cu_2O cristallise dans une structure cubique simple, qu'on peut décomposer en deux sous-réseaux : un réseau cubique à faces centrées formé par les cations Cu^+ et un réseau cubique centré formé par les anions O^{2-} . Les atomes de cuivre sont ainsi coordonnés à deux atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre.

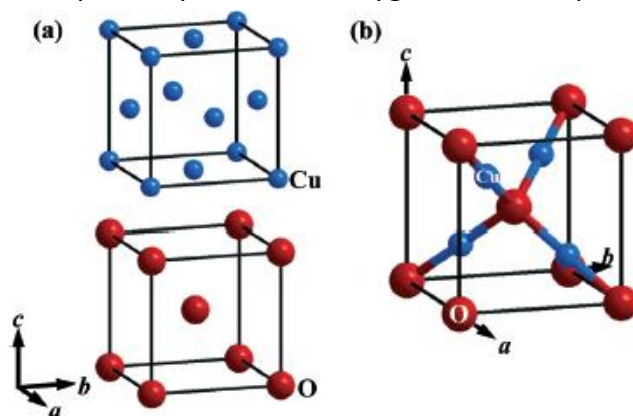


Figure 1.22: Structure cristallographique de Cu_2O a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de Cu_2O [43].

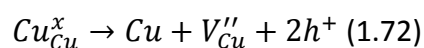
Les principales caractéristiques structurales de l'oxyde de cuivre Cu_2O sont reportées dans le tableau suivant :

Caractéristique	Valeur
Groupe d'espace	$Pn\bar{3}m$
Paramètre de maille (\AA^3)	$a=4,2696$
Volume (\AA^3)	77,83
Volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)	23,44
Masse volumique (g.cm^{-3})	6,106
Coefficient de dilation thermique (K^{-1})	$2,5 \times 10^{-6}$

Figure 1.1: Tableau récapitulatif des caractéristiques structurales principales de l'oxyde de cuivre (I) [44][45].

b) Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre Cu_2O est connu pour être un matériau semiconducteur de type p. En effet, à température ambiante, ce matériau possède des lacunes en cuivre, dont la formation est décrite par l'équation suivante:



La bande de conduction de Cu_2O est bien positionnée, en effet elle se situe à 0,7eV au-dessus du potentiel de réduction des protons.

De plus, il possède un gap direct et sa largeur de sa bande interdite est de l'ordre de 2eV. Ainsi, à AM 1.5 (« Air Mass 1.5 », correspond au spectre de la lumière solaire après qu'elle ait traversé une épaisseur d'air équivalente à 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère ; soit quand le ciel est clair, sans nuages, et que le Soleil se situe à $41,8^\circ$ au-dessus de l'horizon. La densité de puissance est de 100 mW/cm^2), le photocourant maximal théorique qui pourrait être atteint est de $-14,7 \text{ mA/cm}^2$, ce qui représente un rendement soleil à hydrogène (STH) égal à 18% (en supposant le rendement faradique égal à 100% et sans polarisation) [46]. Néanmoins, l'oxyde de cuivre, comme beaucoup de matériaux, possède également des limitations, telles que des problèmes de photocorrosion (traité au paragraphe 1.3.2.1.d)) et la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires, les électrons, qui est de l'ordre de 20-100 nm. Cette valeur est très faible devant la longueur d'absorption de la lumière qui peut atteindre plusieurs μm [46].

c) Méthodes de synthèse

L'oxyde de cuivre est un matériau connu pour être synthétisé facilement par différentes méthodes. Les principales voies de synthèse utilisées dans la littérature sont l'électro-dépôt et anodisation du cuivre [47], la voie sol-gel [48], l'oxydation par voie thermique du cuivre [49].

- Oxydation du cuivre [50]

- Oxydation thermique

C'est la méthode de synthèse la plus utilisée. Elle permet d'obtenir Cu_2O sous forme polycristalline. Cela implique l'utilisation de cuivre de grande pureté et un traitement thermique entre 1000 et 1500°C pendant une durée variant de quelques minutes à plusieurs heures pour obtenir l'épaisseur désirée du film mince d'oxyde cuivreux en formation. L'oxydation peut avoir lieu sous une atmosphère composée uniquement d'oxygène, d'un mélange de gaz comme argon et oxygène par exemple, ou encore sous air ambiant.

Le principe est simple, le dioxygène diffuse au sein des feuillets de cuivre et réagit pour former Cu_2O . Il faut contrôler le pourcentage d'oxygène, ainsi que la température et la durée de calcination pour obtenir uniquement l'oxyde cuivreux. En effet, l'oxyde de cuivre (II), CuO peut également être formé :

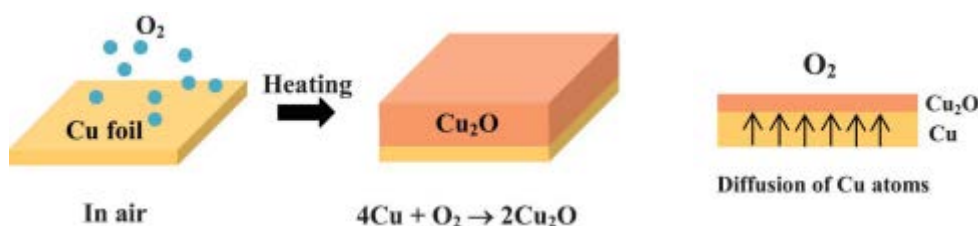
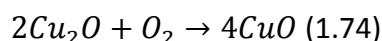
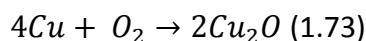


Figure 1.23 : Mécanisme de croissance de Cu_2O à partir de cuivre métal [49].

- Oxydation chimique

L'oxydation anodique du cuivre a été également étudiée comme méthode de synthèse. Un procédé par voie liquide qui consiste à immerger une feuille de cuivre dans une solution de soude et de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Il s'agit d'une oxydation chimique, formant des nanofils d'hydroxyde de cuivre sur un substrat de cuivre. Il faut ensuite effectuer un traitement thermique réducteur pour obtenir Cu_2O [51][52][53].

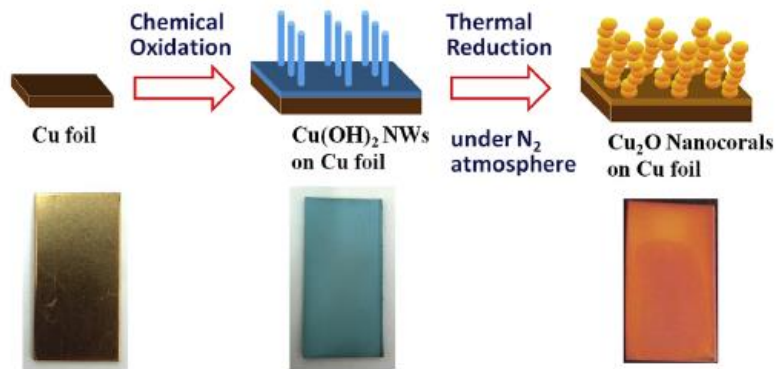


Figure 1.24 : Représentation schématique de la synthèse de nanocoraux de Cu_2O [54].

- Electro-dépôt

L'électro-dépôt est une technique simple et économique de dépôt sur un substrat métallique ou sur un substrat de verre recouvert d'un semiconducteur suffisamment conducteur. La méthode d'électro-dépôt du Cu_2O a fait l'objet d'un brevet en 1937, puis de publications essentiellement à partir des années 70. Les propriétés de l'oxyde de cuivre Cu_2O ainsi formé sont similaires à celui synthétisé par oxydation thermique.

Un potentiel cathodique de dépôt est choisi en fonction de l'électrode de référence afin de réduire les ions Cu(II) présents en solution (introduits sous forme de sels de sulfate CuSO_4 ou de nitrate, $\text{Cu(NO}_3)_2$) sur l'électrode de travail.

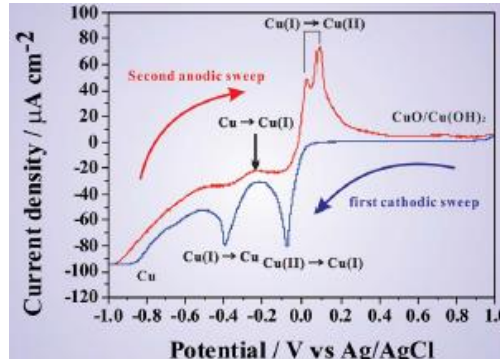
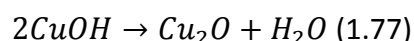
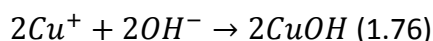
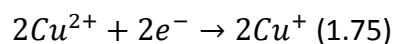


Figure 1.25: Voltamogramme d'un substrat verre/ITO dans un bain de 1mM $\text{Cu(NO}_3)_2$ [47].

La composition et la morphologie des couches sont contrôlées respectivement par le pH (ajusté avec NaOH) [55] et la température de la solution dans laquelle est effectuée l'électrodépôt. Lorsque le pH est bas, il y a coexistence de cuivre et d'oxyde cuivreux, et plus on augmente le pH, moins il y a de cuivre métal. A partir de $\text{pH}=5,5$, seul Cu_2O est formé. La température de la solution influe sur la morphologie du dépôt de Cu_2O pur. Jusqu'à 30°C , les grains formés sont sphériques, de l'ordre de 40-50 nm de diamètre. A 45°C , la structure obtenue est sous forme dendritique avec des tailles de grain de 200-500 nm. Puis au-delà de 60°C , la structure est sous forme d'anneaux avec une surface poreuse [56].

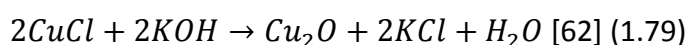
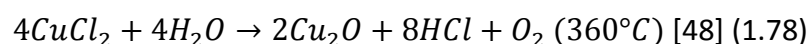
C'est une méthode qui permet également de synthétiser des films minces nanostructurés. En effet, à partir de template d'aluminium par exemple, il est possible d'ordonner l'oxyde de cuivre sous forme de nanofils. Le mécanisme de formation de Cu_2O se décompose en trois étapes [57][58][59] :



- Voie sol-gel

On peut synthétiser facilement l'oxyde de cuivre par voie sol-gel, c'est une technique peu coûteuse, qui ne requiert aucun équipement sophistiqué.

A partir de précurseur de chlorure de cuivre ou d'acétate de cuivre monohydrate [60] [61] par exemple en solution alcoolique (éthanol, méthanol), l'oxyde de cuivre peut être synthétisé. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:



Le dépôt effectué par dip-coating ou spin-coating sur différents supports est calciné pour obtenir la cristallisation de l'oxyde de cuivre. Ces méthodes permettent d'obtenir des films nanostructurés, sous différentes formes en fonction des conditions.

Il existe encore d'autres méthodes de synthèse de la cuprite, notamment par pulvérisation cathodique ou par dépôt chimique en phase vapeur. Le choix de la méthode de synthèse dépend de la morphologie et des propriétés électriques désirées.

d) Photocorrosion

Si pour présenter les capacités potentielles de l'oxyde de cuivre, le rendement STH de 18% est souvent mis en avant, il faut toutefois relativiser cette valeur, puisqu'elle prend en compte un rendement faradique égal à 1. Cela signifie qu'on considère que tous les électrons photogénérés réagissent avec les protons présents dans l'électrolyte pour former du dihydrogène. Or, si les bandes de valence mais surtout de conduction ont une position en énergie favorable à la formation de H_2 , en revanche, le potentiel de corrosion de l'oxyde de cuivre est situé dans la bande interdite de Cu_2O , comme on peut le voir sur les figures suivantes à pH=0 et pH=7 (on note d'ailleurs que les bandes bougent avec le pH mais restent

fixes par rapport aux potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau, cf. paragraphe 1.2.6.e)).

D'après le paragraphe 1.2.7, la réaction de réduction de l'oxyde de cuivre en cuivre métal va entrer en compétition avec la réduction des protons. Le rendement faradique sera donc certainement inférieur à 1. Il s'agit d'un phénomène connu et qui a été souvent abordé dans la littérature [63][64].

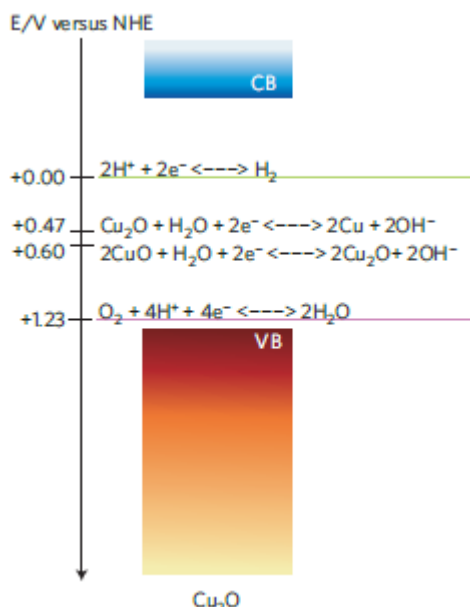


Figure 1.26: Positions des bandes de valence et de conduction de Cu₂O, ainsi que les énergies des réactions de décomposition de l'eau et de la cuprite, **pH=0** [46]

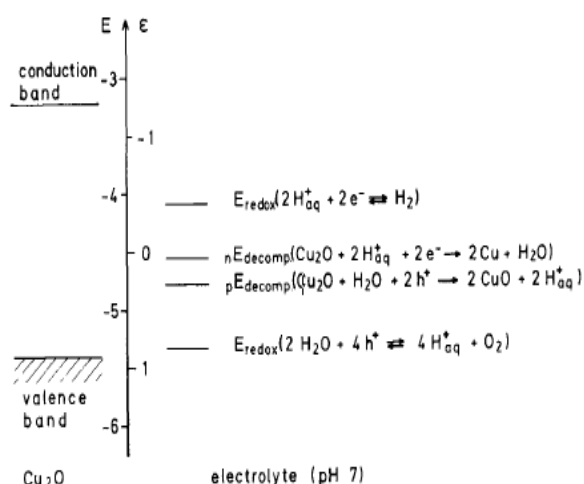
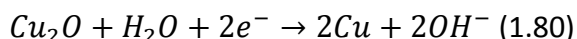


Figure 1.27 : Positions des bandes de valence et de conduction de Cu₂O, ainsi que les énergies des réactions de décomposition de l'eau et de la cuprite, **pH=7** [42]

Ainsi, aux potentiels cathodiques, la cuprite se décompose selon la réaction :



Le diagramme de Pourbaix [65] (cf. 1.28) montre bien que le domaine de stabilité de Cu₂O est restreint, surtout aux potentiels cathodiques.

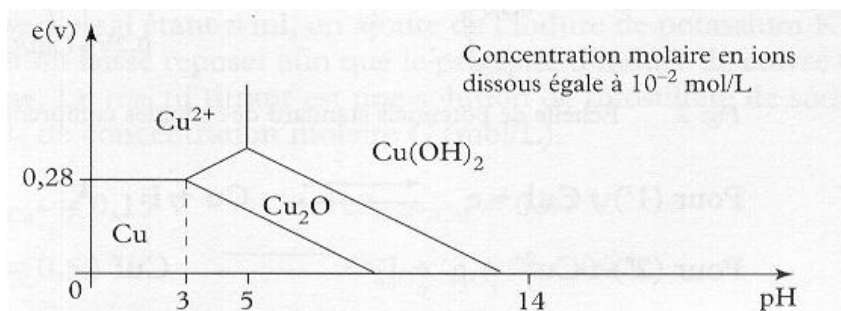


Figure 1.28 : Diagramme de Pourbaix du cuivre.

La photocorrosion apparaît à l'interface Cu_2O /électrolyte lorsque l'oxyde de cuivre est en présence d'électrons et de protons simultanément. Ainsi, pour surmonter cette limitation, l'oxyde de cuivre doit être protégé de l'électrolyte.

e) Protection de l'oxyde de cuivre Cu_2O

La stratégie pour éviter tout contact entre le semi-conducteur et l'électrolyte est d'ajouter une couche de protection sur le semi-conducteur. Pour assurer le succès de cette stratégie, la couche protectrice doit répondre aux critères suivants [66] :

- Elle doit être suffisamment dense pour bloquer la solution aqueuse d'électrolyte d'accéder à la surface du semiconducteur.
- Elle doit être assez mince pour ne pas interférer négativement avec l'absorption de la lumière par le semiconducteur.
- Elle doit être conductrice pour être en mesure de transmettre les porteurs minoritaires depuis le semiconducteur vers la solution d'électrolyte.

Ainsi, différents matériaux ont été et sont actuellement étudiés pour jouer le rôle de protection de l'oxyde de cuivre, tels que CuO [47], TiO_2 [67], NiO [68], C [66], SrTiO_3 [69] par exemple.

❖ L'oxyde cuivrique : CuO

L'oxyde de cuivre CuO , ou ténorite, possède une structure particulière pour un métal de transition 3d, puisqu'elle est monoclinique. Sur la figure suivante, les cations Cu^{2+} se situent au centre de plans carrés définis par les anions O^{2-} . Ainsi, chaque atome de cuivre est coordonné à quatre atomes d'oxygène. Il en est de même pour les atomes d'oxygène.

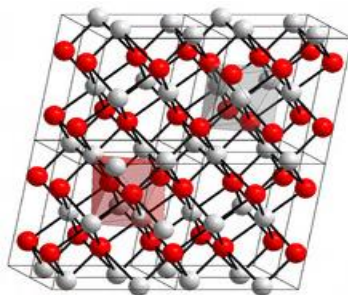


Figure 1.29 : Structure cristallographique de la ténorite CuO [45].

Les principales caractéristiques structurales de l'oxyde de cuivre CuO sont reportées dans le tableau suivant:

Caractéristique	Valeur
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètre de maille (Å)	$a=4,68, b=3,42$ $c=5,12, \beta=99,5^\circ$
Volume (Å ³)	81,22
Volume molaire (cm ³ ,mol ⁻¹)	12,21
Masse volumique (g,cm ⁻³)	6,32
Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹)	$12,5 \times 10^{-6}$

Figure 1.2: Tableau récapitulatif des caractéristiques structurales principales de l'oxyde de cuivre (II) [44][45].

Tout comme l'oxyde de cuivre Cu₂O, CuO est un semiconducteur de type p. C'est un solide de couleur noire, en effet l'énergie de sa bande interdite est de l'ordre de 1,5 eV, il absorbe donc une grande partie du spectre solaire dans le visible et son gap est indirect [70]. Sur la figure suivante, on peut voir que la position en énergie de ses bandes de valence et de conduction permet la réduction des protons. Il est facile à synthétiser, les méthodes de synthèse sont similaires à celles de Cu₂O, à des températures de cristallisation plus élevées (T > 400°C).

Malgré les propriétés intéressantes de CuO, cet oxyde a été beaucoup moins étudié que Cu₂O. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il possède un gap indirect [70], donc qu'il absorbe moins bien la lumière, pourtant il semble absorber davantage que Cu₂O dans tout le visible. D'autre part, plusieurs publications affirment que le bas de la bande de conduction de CuO est plus bas en énergie que l'énergie nécessaire à réduire les protons, ce qui le rendrait inopérant pour la production de dihydrogène [71][72].

Cependant, d'autres études démontrent que la bande de conduction est bien positionnée [73], ainsi la réduction des protons serait thermodynamiquement favorable comme on peut le voir sur la figure 1.30.

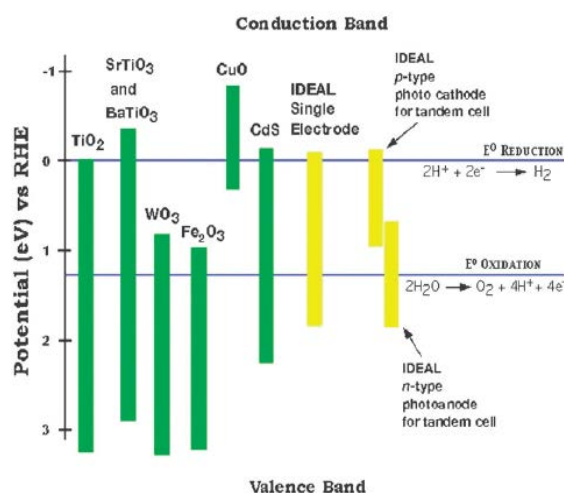


Figure 1.30 : Position en énergie des bandes de conduction et de valence de plusieurs semiconducteurs connus [74].

Malgré les discussions sur la position exacte des bandes de CuO, dans la littérature l'oxyde de cuivre (II) a été étudié comme protection pour Cu₂O. La structure de bandes résultante est favorable au transport des électrons de Cu₂O vers CuO. En effet, le bas de la bande de conduction de CuO est situé plus bas en énergie que le bas de la bande de conduction de Cu₂O, de même pour le haut de la bande de valence (cf. figure 1.31).

Il a été démontré que la stabilité des électrodes composites Cu₂O/CuO est plus importante que pour Cu₂O seul, d'environ 30% sans protection à plus de 70% de stabilité après 20 min avec protection, à 0 V vs RHE, pH 7 [75].

De plus, la mise en contact des deux semiconducteurs crée un champ électrique et donc une zone de charge d'espace à l'interface des deux matériaux. Ainsi les charges photogénérées sont séparées, cela limite les recombinaisons et permet d'augmenter le photocourant [76]. Par conséquent, le photocourant peut augmenter de plus 40% entre le Cu₂O sous forme de nanofils sans protection (dont le photocourant est déjà le double de celui obtenu pour Cu₂O sous forme de film plat), et protégé par CuO [77]. En modifiant la nanostructure, on peut augmenter la surface spécifique, soit l'interface électrode/électrolyte et donc la probabilité de transfert des électrons.

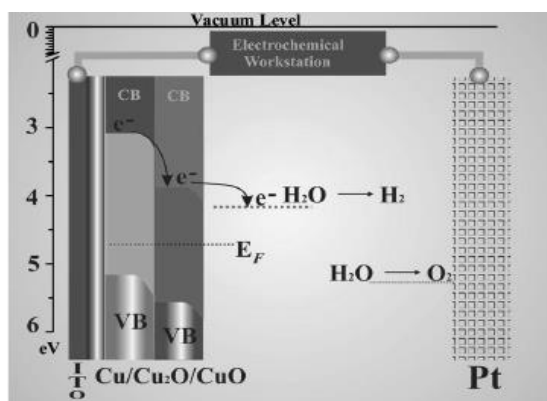


Figure 1.31 : Diagramme des bandes d'énergies de l'électrode composite Cu/Cu₂O/CuO [47].

Cependant, d'après la figure 1.32, on remarque que le potentiel de réduction de CuO est situé dans sa bande interdite ; ainsi il subit également de la photocorrosion. CuO est réduit en Cu₂O [78][79], qui est ensuite réduit en Cu. On en conclut que CuO n'est pas vraiment une protection efficace au cours du temps car il ne fait que retarder la photocorrosion de Cu₂O sans l'éliminer complètement.

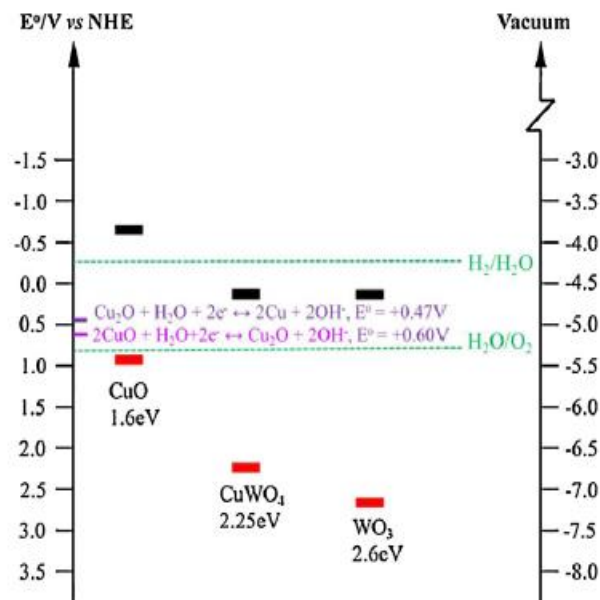


Figure 1.32: Positions des bandes de valence et de conduction de CuO, CuWO₄ et WO₃ et des potentiels de photocorrosion des oxydes de cuivre, pH=7 [80].

❖ Par un semiconducteur de type n

Le dioxyde de titane est un semiconducteur de type n très connu, les premiers travaux publiés sur la photoélectrolyse de l'eau de Honda et Fujishima traitaient de ce matériau [25]. Il possède une bande d'énergie interdite d'environ 3,2 eV, il est (photo-chimiquement) stable sur une large gamme de pH ($3 < \text{pH} < 12$ [65]), est non toxique, peu onéreux, facile à synthétiser (sol-gel [77], électrochimie [81], etc.) et sa position de bandes est favorable à une jonction p-n avec l'oxyde de cuivre (I) pour un transport des électrons de Cu₂O vers TiO₂.

D'après les critères requis pour la couche protectrice, il faut que la couche de protection soit assez fine. Ainsi pour une couche d'environ 100 nm d'épaisseur, la courbure de bandes à l'interface TiO₂/électrolyte est négligeable [67]. Les électrons peuvent donc être transférés vers l'électrolyte, tandis que les trous se déplaceront dans la direction opposée, i.e. de TiO₂ vers Cu₂O, limitant simultanément le risque de recombinaison.

Les résultats obtenus avec TiO₂ comme couche protectrice (déposée via une synthèse sol-gel couplée au dip-coating) de Cu₂O montrent une amélioration de la stabilité de l'électrode [77]. En effet, après 20 min d'illumination, elle augmente de 8% pour Cu₂O seul à 31% pour Cu₂O/TiO₂ (à 0V vs RHE, pH=5, 1M Na₂SO₄).

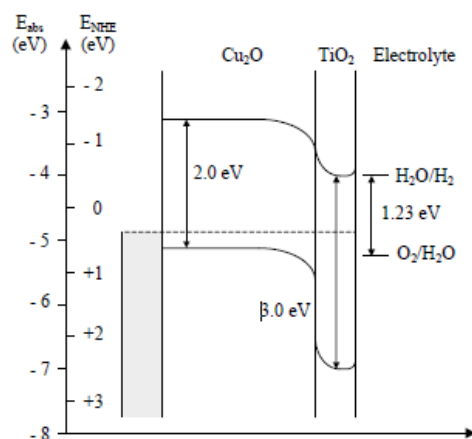


Figure 1.33 : Diagramme de bandes d'énergie de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ [67].

De même, Cu_2O peut être protégé par le titanate de strontium SrTiO_3 , pérovskite, semiconducteur de type n [69]. SrTiO_3 possède des propriétés similaires à TiO_2 , une largeur de bande interdite large > 3 eV, une position de bandes qui permet un transfert des électrons vers l'électrolyte, et une stabilité en milieu aqueux sur une large gamme de pH.

Le meilleur photocourant avec protection obtenu est de $-2,52 \text{ mA/cm}^2$ à $0,8 \text{ V}$ vs SCE, $\text{pH}=13$ ($0,1\text{M NaOH}$); pour Cu_2O seul, dans les mêmes conditions le photocourant est de $-0,1 \text{ mA/cm}^2$ [69].

❖ Multi-couches :

▪ CuO et TiO_2

On a vu que les performances de Cu_2O en terme de photocourant pouvaient être améliorées en présence de CuO , grâce à la largeur de sa bande interdite qui permet d'absorber une grande partie de la lumière visible du rayonnement solaire. Cependant, le problème de stabilité se pose toujours. En outre, la protection par TiO_2 semble être bien plus efficace. Par conséquent, combiner les avantages des deux matériaux est une stratégie qui a été étudiée.

C'est une stratégie qui semble fonctionner puisque le photocourant obtenu est augmenté de plus de 70% et la stabilité en est meilleure: 44% de stabilité après 20 min au lieu de 31% à 0V vs RHE, $\text{pH}=4,9$ (solution tampon de $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$) [77]. Cela est dû à un meilleur transfert des électrons vers l'électrolyte. On note tout de même que la stabilité reste encore un peu faible, par rapport à d'autres travaux de la littérature (cf. tableau 1.3, page 59).

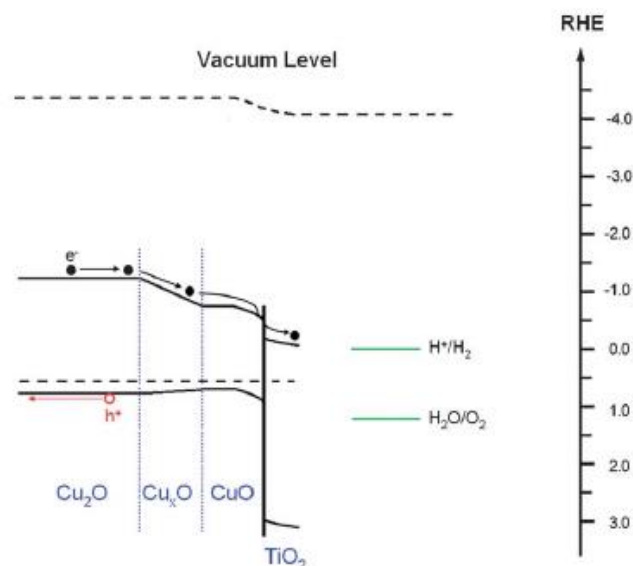


Figure 1.34 : Digramme de bandes d'énergie de l'électrode composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ [77].

- ZnO dopé Al^{3+} (AZO) et TiO_2

Les meilleures performances de Cu_2O protégé publiées dans la littérature jusqu'à présent ont été obtenues par A. Paracchino et al. [46]. L'idée initiale était de protéger l'oxyde de cuivre (I) électrodéposé par TiO_2 , en déposant la couche par dépôt de couches atomiques (ALD) afin d'obtenir une couche de faible épaisseur (quelques dizaines de nanomètres). Cependant, les résultats obtenus étaient décevants, puisqu'après 20 minutes de tests électrochimiques, il n'y avait plus de photocourant. En effet, cette technique de dépôt ne permet pas toujours d'obtenir un dépôt uniforme, ainsi l'oxyde de cuivre a été exposé à l'électrolyte et s'est donc réduit. Déposer une couche de ZnO avant TiO_2 permet d'obtenir une surface plus uniformément hydroxylée sur laquelle pourra croître TiO_2 et modifie la jonction avec Cu_2O . Le champ électrostatique formé à la jonction p-n $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ permet d'extraire plus facilement les électrons photogénérés au sein de Cu_2O . Un dopage de ZnO par l'aluminium est nécessaire pour stabiliser cette couche, mais le mécanisme n'est pas encore défini. Enfin, du platine est déposé sur la surface pour catalyser la réaction de réduction des protons.

Un photocourant de $-5,7 \text{ mA/cm}^2$ est obtenu avec cette électrode composite à 0V vs RHE, pH=4,9 (solution tampon de 1M Na_2SO_4), tandis que sans protection l'électrode de Cu_2O délivre un photocourant de $-2,4 \text{ mA/cm}^2$ à 0,25V vs RHE. D'une part, on note une augmentation notable du photocourant après avoir protégé l'oxyde de cuivre (I), probablement grâce à la jonction p-n. D'autre part, la stabilité qui était nulle dans le cas de Cu_2O seul est ensuite de 78% après 20 min sous illumination après protection.

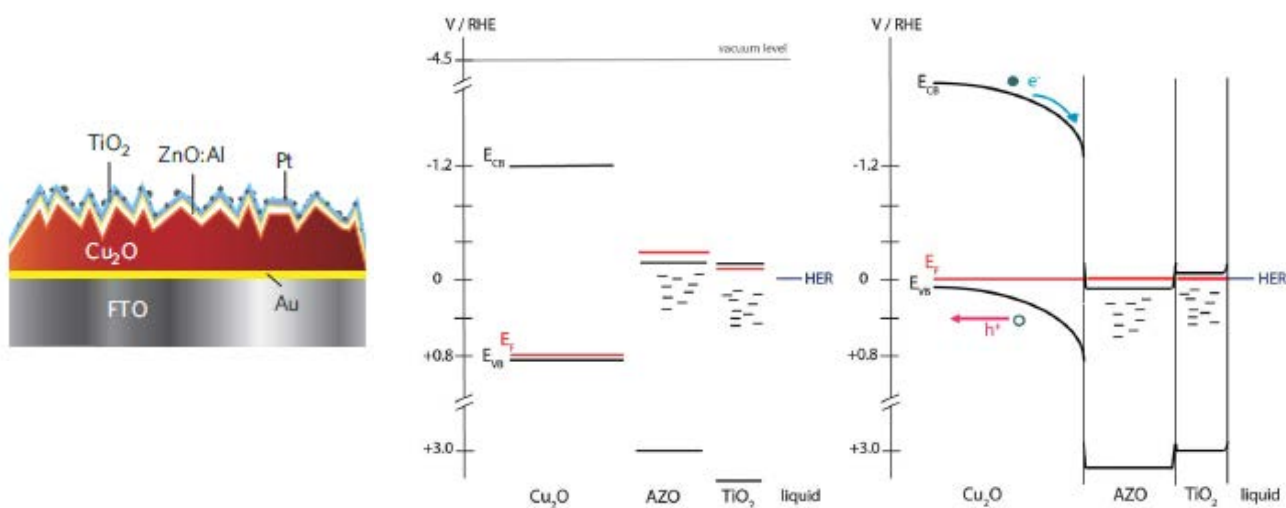


Figure 1.35: a) Représentation schématique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ [46] ; Représentation schématique des bandes d'énergie pour l'électrode composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2$ b) avant équilibre, c) après équilibre [82].

Ces résultats sont assez impressionnants en comparaison avec ce qui est publié dans la littérature. Cependant, il y a toujours une baisse du photocourant au cours du temps, dû à la présence de pièges Ti^{3+} au sein de la couche de TiO_2 . Enfin, un métal noble, le platine, est utilisé comme catalyseur et le choix de l'ALD comme technique de dépôt font que cette protection est onéreuse et peu adaptée dans une optique de développement à grande échelle.

Quelques résultats publiés dans la littérature sur les oxydes de cuivre, avec et sans protection et en présence ou non de co-catalyseur sont reportés dans le tableau 1.3, situé à la fin de ce chapitre page 59.

1.3.2.2 Pérovskites

a) Généralités

Récemment, les pérovskites ont suscité un vif intérêt dans le monde photovoltaïque, affichant en quelques années des performances de l'ordre de grandeur de celles du silicium (il se pose toutefois encore des questions de fiabilité, de vieillissement et de toxicité liée au plomb). Il s'agit de pérovskites « organique-inorganique », ce qui est sensiblement différent des pérovskites inorganiques étudiées comme photoélectrode pour la photoélectrolyse de l'eau. Seule la structure cristallographique est identique, la structure « pérovskite ».

Le terme « pérovskite » désigne à l'origine le titanate de calcium CaTiO_3 . A présent, on appelle pérovskite tous les oxydes de formule ABO_3 possédant la même structure, avec A un « gros » cation (alcalin, alcalino-terreux ou terre rare), de rayon r_A et B un cation (métal de transition) de rayon r_B plus petit. Les cations B occupent les sommets du cube, tandis que les cations A occupent le centre de la structure cubique.

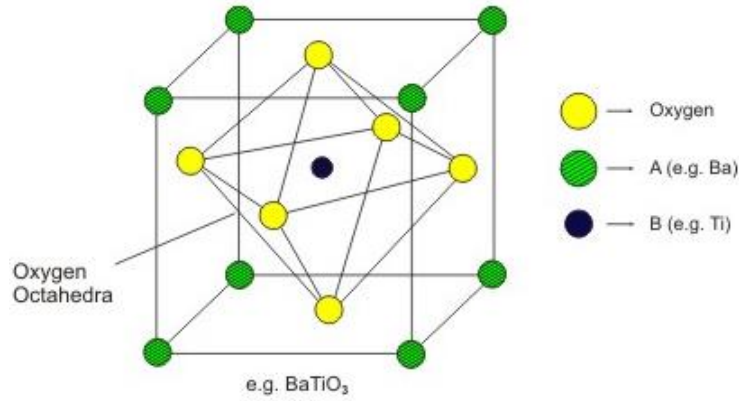


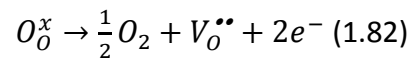
Figure 1.36: Représentation schématique de la structure pérovskite [83].

Pour que cette structure soit observée, il existe une condition qui fait intervenir un ratio appelé facteur de tolérance de Goldschmidt t entre les valeurs des rayons ioniques, qui permet d'expliquer l'existence de cette structure pour une large gamme de composition:

$$r_A + r_B = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.81)$$

Il est possible d'observer la structure pérovskite pour une valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt proche de 1, qui représente l'empilement parfait. Il peut y avoir quelques écarts à l'unité présentant alors des structures distordues mais l'empilement reste stable pour $0,98 < t < 1,02$ [84].

Une étude théorique réalisée par I.E. Castelli et al. [85] a permis d'identifier une dizaine de matériaux qui pourraient être utilisés en tant que photoélectrode parmi près de 5400 matériaux différents. Les critères de sélection sont basés sur la largeur de bande interdite, la position des bandes de valence et de conduction et la stabilité chimique. Ce sont surtout des semiconducteurs de type n, dû aux lacunes d'oxygène :



Certains sont déjà connus, tels que $SrTiO_3$ et possèdent une largeur de bande interdite relativement grande, > 3 eV.

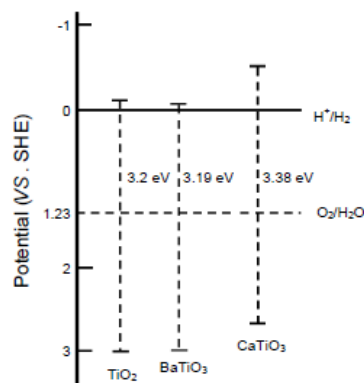


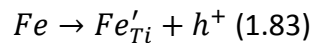
Figure 1.37: Diagramme de bandes schématique de TiO_2 , BaTiO_3 et CaTiO_3 à pH=0 [86].

Enfin, les pérovskites peuvent être synthétisées selon plusieurs voies, telles que par réaction en voie solide [87], ou par la méthode sol-gel [88][89].

b) Dopage

L'une des stratégies pour changer la nature d'un semiconducteur, de type n à type p, et pour simultanément réduire la largeur de la bande interdite, est de doper le matériau. On parle alors d'« ingénierie de bandes interdites ».

On peut doper le matériau en remplaçant le cation B par un atome de valence inférieure. Par exemple, Ti^{4+} peut être substitué par Fe^{3+} , Cr^{3+} ou par des métaux nobles (Ru, Rh, Ir) au sein des pérovskites BaTiO_3 , CaTiO_3 ou SrTiO_3 [90] [91] [86][92] [93][87]:



Quand il n'y a pas formation de lacunes d'oxygène, la compensation est faite par les trous. Cela crée un niveau intermédiaire dans la bande interdite (cf. Figure 1.38) et permet :

- de diminuer la largeur de bande interdite.
- de diminuer la résistivité, permettant ainsi une baisse du nombre de centres de recombinaison. Une diminution du nombre de centres de recombinaison permettrait de prolonger la durée de vie des porteurs de charges photogénérés, résultant en une amélioration du photocourant.

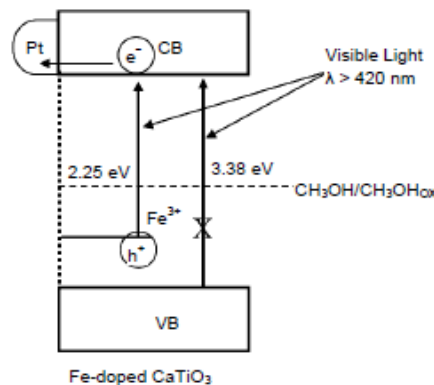
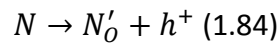


Figure 1.38: Représentation schématique de la structure de bandes de $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [86].

On remarque donc que les performances augmentent avec le taux de dopage ; toutefois, le taux de dopage est inversement proportionnel à la racine de la longueur de la zone de charge d'espace ; par conséquent, en l'augmentant trop, le nombre de recombinaisons risquent d'augmenter. Il existe donc un optimum.

Afin d'obtenir un semiconducteur de type p, un autre type de dopage consiste à remplacer l'oxygène par un atome tel que l'azote :



La différence avec le cas précédent est qu'en plus les orbitales de l'azote sont plus hautes en énergie que celles de l'oxygène, ce qui permet de réduire la largeur de la bande interdite [94]. Le dopage au soufre est également connu mais n'induit pas un changement fondamental de comportement (type n → type p) car il possède la même valence que l'oxygène [95].

Enfin, le codopage est une méthode permettant de supprimer les défauts, souvent centres de recombinaison tels que les lacunes d'oxygène, grâce à l'auto-compensation due à l'insertion de deux type d'ions dans la structure. Dans la littérature, on trouve ainsi SrTiO₃ codopé La/N, Cr/N, Sb/Cr ou Ta/N [96][97][98].

1.3.2.3 Autres types de matériaux inorganiques utilisés comme photocathode

Dans la littérature, on trouve d'autres types de matériaux que ceux présentés précédemment. En voici quelque uns à titre informatif, dans la mesure où ils n'ont pas été étudiés au cours de ces travaux de thèse :

a) Délafoffites

Les délafoffites sont des composés de type ABO₂ avec A un cation monovalent et B un cation trivalent. La structure délafoffite consiste en une alternance de couches de cations A⁺ et de couches d'octaèdres MO₆, reliés entre eux par les arêtes (cf.. figure 1.39) [99].

Elles peuvent être synthétisées par voie sol-gel [100], par pulvérisation cathodique ou par voie hydrothermale par exemple [99].

Dans la littérature, on retrouve essentiellement des délafoffites à base de cuivre, comme CuFeO₂ [100], CuAlO₂ [101], CuCrO₂ [102], CuRhO₂ [103], car contrairement aux semiconducteurs à base d'oxydes, à large bande interdite, dont la bande de valence est majoritairement constituée des orbitales 2p de l'anion O²⁻; dans ce cas, la bande de valence sera constituée des états 3d¹⁰ du cuivre, qui sont plus hauts en énergie que ceux de l'oxygène. Par conséquent, les délafoffites à base de cuivre possèdent une largeur de bande interdite plus faible. Ainsi, l'excitation optique implique une transition métal-métal entre les

orbitales d^{10} du cuivre et les orbitales d du métal B, ce qui théoriquement protège la liaison métal-oxyde et donc accroît la stabilité [104].

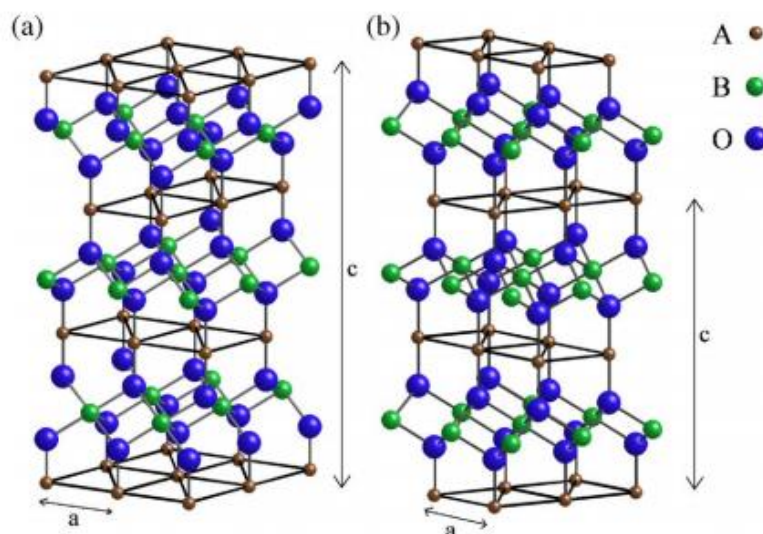


Figure 1.39 : Représentation schématisée des deux types d'empilement de la structure délafossite a) polytype 3R, groupe d'espace : $R\bar{3}m$, b) polytype 2H, groupe d'espace : $p6_3/mmc$ [105].

CuFeO_2 est le matériau le plus connu des délafossites car il possède une largeur de bande interdite d'environ 1,5 eV, les extrema de ses bandes de valence et de conduction sont bien positionnées par rapport au potentiel de réduction des protons. De plus, il est composé d'éléments abondants et il est stable en milieu aqueux, à des potentiels cathodiques. La conductivité de type p est due à la présence de lacunes de cuivre et d'atomes d'oxygène interstitiel dans la structure cristalline. Les photocourants obtenus sont encore assez faibles mais stables à pH basique. Bien que des récents travaux aient montré qu'il est possible de synthétiser certaines délafossites sous forme de films [100] [106], cela est difficile et elles sont essentiellement étudiées sous forme de particules en suspension. Cela ne correspond pas exactement au type de matériaux recherchés dans le cadre de cette thèse où l'on cherche à synthétiser une photocathode sous forme de film.

b) Spinelles

La formule générale des spinelles est AB_2O_4 avec les ions oxydes formant un empilement compact cubique à faces centrées, dont les cations A divalents occupent les sites de coordination tétraédrique (centre des cubes d'arrête $a/2$) et les cations trivalents B, les sites de coordination octaédrique (centre et milieu des arêtes du cube) (cf. figure 1.40).

La conduction s'effectue par saut d'électrons entre les ions B de la structure possédant des valences différentes $\text{B}^{3+/4+}$ via les sommets communs des octaèdres [107].

On peut les synthétiser par voie sol-gel ou encore par synthèse en phase solide.

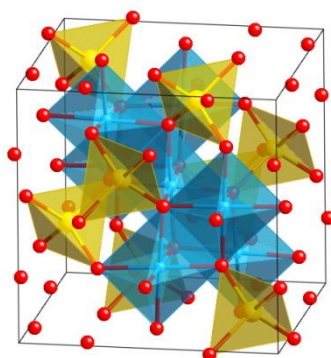


Figure 1.40 : Structure de la spinelle MgAl_2O_4 avec les O^{2-} en rouge, Al^{3+} en bleu et le Mg^{2+} en jaune [108].

Généralement il s'agit d'oxydes de couleur noire, ce qui signifie que la largeur de la bande interdite est < 2 eV. Elles peuvent être obtenues à partir d'éléments abondants. Cependant, certaines spinelles rencontrent des problèmes de photostabilité, elles se décomposent au cours du temps (ex : CaFe_2O_4 [109]). L'ajout d'un co-catalyseur peut être une solution pour surmonter cette limitation (cf. paragraphe 1.3.3).

c) Non-oxydes

Il existe d'autres matériaux, semiconducteurs de type p, qui peuvent être utilisés comme photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau. La plupart sont connus car déjà utilisés dans les cellules photovoltaïques, tels que le silicium [110], BAs [111], WSe_2 [112], ZnS [113], InP , GaInP_2 [114] etc.

Ce sont généralement de bons absorbeurs car ils possèdent une faible largeur de bande interdite. Cependant, ce sont des matériaux assez onéreux par leur procédé de fabrication.

1.3.3 Co-catalyseur

Comme on a pu le voir au paragraphe 1.3.2.1 $\text{AZO}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$, il est possible d'améliorer les performances de l'électrode en déposant un co-catalyseur sur la surface.

Le co-catalyseur fait office de sites réactionnels, piégeant ainsi les porteurs de charge photogénérés et améliorant la séparation des charges, et donc le rendement quantique. Son rôle est donc de transférer plus rapidement les électrons photogénérés du semiconducteur aux protons pour former du dihydrogène. Ainsi, théoriquement il permet de diminuer la surtension, voire d'augmenter le photocourant en limitant les recombinaisons, qui n'ont alors plus le temps d'avoir lieu puisque les électrons sont évacués plus rapidement.

Il peut également servir de « protection », dans la mesure où cinétiquement il va favoriser la réaction avec les protons présents dans l'électrolyte, plutôt que la photocorrosion. En effet, cinétiquement, en transférant plus rapidement les charges du matériau d'électrode, ce dernier ne peut plus réagir avec les électrons pour se réduire en cuivre métal.

Augmenter la quantité de co-catalyseur permet de multiplier le nombre de sites réactionnels et ainsi potentiellement d'augmenter le rendement, cependant, si on en dépose trop, le co-catalyseur peut interférer avec l'absorption de la lumière par la photoélectrode et diminuer les performances. Il faut donc déterminer la quantité optimale de co-catalyseur à déposer.

Les catalyseurs connus pour la réaction de réduction des protons sont le platine, le rhodium et l'or. En effet, la capacité de piéger les électrons est déterminée en grande partie par le travail de sortie du métal noble, plus celui-ci est important, plus les électrons seront facilement récupérés. Le platine possède le plus grand travail de sortie, c'est pourquoi il est souvent utilisé comme co-catalyseur [115].

Des recherches sont effectuées afin de trouver un catalyseur qui ne soit pas un métal noble, et dont les performances seraient proches. Les sulfures de molybdène [117], l'oxyde de nickel [68] par exemple ont été étudiés, ainsi que plusieurs autres catalyseurs à base de nickel et de cobalt [118] comme on peut le voir sur la figure 1.41.

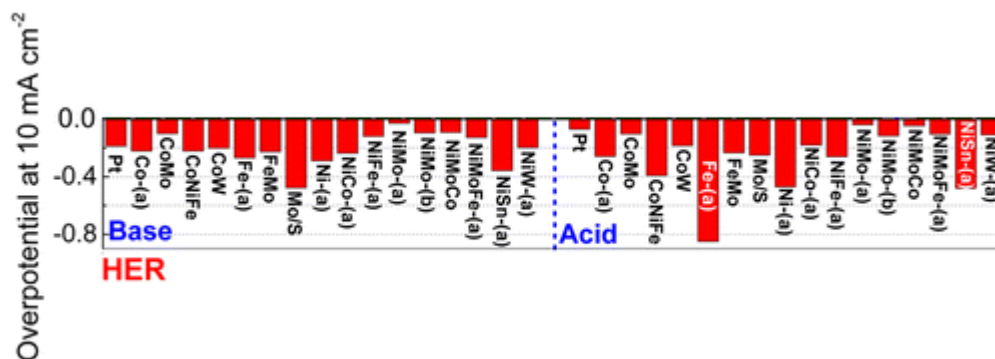


Tableau 1.3: Synthèse de résultats publiés dans la littérature sur les oxydes de cuivre

Composition	Co-catalyseur	Synthèse	Epaisseur (nm)	Photocourant en mA/cm ² (0V vs RHE)	pH	Stabilité: J/J ₀ après 20min d'illumination	Référence
Cu₂O	aucun	Cu ₂ O: oxydation chimique du cuivre	diamètre: 200nm, longueur: >7µm	-1,3	6,23 0,5M Na ₂ SO ₄	18,5%	[119]
Cu/Cu₂O	aucun	Electrodépôt	NC	-0,65	6,8 ₂ 0,5M Na ₂ SO ₄	30,1%	[47]
Cu₂O	aucun	Electrodépôt de cuivre (nanofils) + oxydation thermique	diamètre: 160nm, longueur: 3µm	-0,5	6,82 0,5M Na ₂ SO ₄	8%	[77]
Cu₂O	aucun	sol-gel	167nm	-0,1 (0,8V vs SCE)	13 0,1M NaOH	NC	[69]
Cu/Cu₂O	aucun	anodisation d'une grille de cuivre	diamètre: 0,11mm	-2,2	1M Na ₂ SO ₄	12,60%	[66]
Cu₂O	aucun	Cu ₂ O:sol-gel	Cu ₂ O:600nm	-0,28	5,84 0,1M Na ₂ SO ₄	60% (5min)	[78]
Cu₂O	aucun	Electrodépôt de cuivre + oxydation thermique	NC	-0,67	5 1M Na ₂ SO ₄	18	[79]
CuO	aucun	Electrodépôt de cuivre + oxydation thermique	NC	-1,8	5 1M Na ₂ SO ₄	8,3	[79]
CuO	aucun	CuO: sol-gel	CuO:600nm	-0,35	5,84 0,1M Na ₂ SO ₄	90% (5min)	[78]
Cu/Cu₂O/CuO	aucun	Electrodépôt	Cu:3µm, Cu ₂ O:2µm, CuO:8µm	-1,54	6,82 0,5M Na ₂ SO ₄	74,40%	[47]
Cu₂O/TiO₂	aucun	Cu ₂ O:sol-gel/TiO ₂ : ALD	Cu ₂ O:600nm/TiO ₂ :20nm	-0,1	5,84 0,1M Na ₂ SO ₄	90% (5min)	[78]
Cu₂O/TiO₂	aucun	Cu ₂ O:Electrodépôt de cuivre (nanofils) + oxydation thermique/TiO ₂ : sol-gel	Cu ₂ Odiamètre: 160nm, longueur: 3µm/ TiO ₂ : 10nm	NC	4,9 1,0M Na ₂ SO ₄	31%	[77]
Cu₂O/CuO	aucun	Electrodépôt de cuivre (nanofils) + oxydation thermique	Cu ₂ O: diamètre: 160nm, longueur: 3µm/ CuO: 15nm	-0,7	4,9 1,0M Na ₂ SO ₄	30%	[77]
Cu₂O/CuO/TiO₂	aucun	Cu ₂ O/CuO: Electrodépôt de cuivre (nanofils) + oxydation thermique/TiO ₂ : sol-gel	Cu ₂ O: diamètre: 160nm, longueur: 3µm/CuO: 15nm/TiO ₂ : 10nm	-0,86	4,9 1,0M Na ₂ SO ₄	44%	[77]

Cu₂O/SrTiO₃	aucun	Cu ₂ O: sol-gel/pérovskite: sol-gel	Cu ₂ O: 183nm/SrTiO ₃ : 160nm	-2,52 (0,8V vs SCE)	13 0,1M NaOH	NC	[69]
Cu₂O/CuO	aucun	Cu ₂ O/CuO: Electro-dépôt de cuivre + oxydation thermique	NC	-2,1	5 1M Na ₂ SO ₄	53,6	[79]
Cu₂O/CuO	aucun	Oxydation thermique d'une feuille de Cu	Cu ₂ O/CuO: 3,5µm	-0,45	6,82 0,5M Na ₂ SO ₄	65% (10min)	[75]
Cu₂O/C	aucun	Cu ₂ O: oxydation chimique du cuivre/C: solution de glucose+ traitement thermique	Cu ₂ O diamètre: 200nm, longueur: >7µm/C: 10 nm	-2,7	6,26 0,5M Na ₂ SO ₄	61,3%	[119]
Cu/Cu₂O/C	aucun	Cu ₂ O: anodisation d'une grille de cuivre/C: solution de glucose+ traitement thermique	Cu ₂ O:diamètre: 0,11mm/C: 20nm	-3,95	1M Na ₂ SO ₄	80,7%	[66]
Cu₂O/CuO/CuS	aucun	Cu ₂ O/CuO: Electro-dépôt de cuivre + oxydation thermique	NC	-5,4	5 1M Na ₂ SO ₄	85% (1h)	[120]
Cu₂O/ZnO:Al/TiO₂	Pt	Cu ₂ O:Electro-dépôt/ZnO:Al, TiO ₂ : ALD	Cu ₂ O:1,3µm/5*(ZnO:4nm/Al ₂ O ₃ : 0,17nm)/TiO ₂ : 11nm	-5,7	4,9 1M Na ₂ SO ₄	78%	[121]
Cu₂O	Pt	Cu ₂ O:Electro-dépôt	1,3µm	-2,4 (0,25V vs RHE)	4,9 1M Na ₂ SO ₄	0%	[121]
Cu₂O/TiO₂	Pt	Cu ₂ O:Electro-dépôt/TiO ₂ :ALD	Cu ₂ O:1,3µm/TiO ₂ : 11nm	-1,8	4,9 1M Na ₂ SO ₄	0%	[121]
Cu₂O/ZnO/TiO₂	Pt	Cu ₂ O:Electro-dépôt/ZnO, TiO ₂ : ALD	Cu ₂ O:1,3µm/ZnO: 21nm/TiO ₂ : 11nm	-7,8	4,9 1M Na ₂ SO ₄	14%	[121]
Cu₂O/ZnO:Al/TiO₂	RuO _x	Cu ₂ O:Electro-dépôt/ZnO:Al, TiO ₂ : ALD	Cu ₂ O : 500 nm/AZO : 20 nm, TiO ₂ : 100 nm	-5	5 0,1M phosphate - 0,5M Na ₂ SO ₄	94% (8h)	[122]
Cu₂O/Ga₂O₃/TiO₂	Pt	Cu ₂ O: oxydation chimique/TiO ₂ , Ga ₂ O ₃ : ALD	Cu ₂ O : 0,6 µm de diamètre et 3,5 µm de longueur/ Ga ₂ O ₃ : 20 nm/TiO ₂ : 15 nm	-2,95	4,26 0,5M Na ₂ SO ₄ - 0,1MKH ₂ PO ₄	60%(2h)	[123]

Cu₂O/ZnO:Al/TiO₂	MoS _{2+x}	Cu ₂ O:Electro-dépôt/ZnO:Al, TiO ₂ : ALD	Cu ₂ O : 600 nm/AZO : 20 nm, TiO ₂ : 100 nm/ MoS _{2+x} : 30-50 nm	-6,3	13 1M KOH	17% (10h)	[124]
Cu₂O/ZnO:Al/TiO₂	Pt	Cu ₂ O:Electro-dépôt/ZnO:Al, TiO ₂ : ALD	Cu ₂ O : 600 nm/AZO : 20 nm, TiO ₂ : 10 nm	-4,2	5 1M CH ₃ COONa	62%(10h)	[82]
Cu₂O/ZnO:Al/TiO₂	MoS _{2+x}	Cu ₂ O:Electro-dépôt/ZnO:Al, TiO ₂ : ALD	Cu ₂ O : 500 nm/AZO : 20 nm, TiO ₂ : 100 nm/ MoS _{2+x} : 50-100 nm	-5,7	1 1M H ₂ SO ₄	17% (10h)	[117]
Cu/Cu₂O	NiO _x	Cu ₂ O: oxydation chimique du cuivre/ NiO _x : sol-gel	NC	-0,659 (-0,1V vs NHE)	6 0,1M Na ₂ SO ₄	53%	[68]
Cu₂O	NiO _x	Cu ₂ O:sol-gel/NiO _x : sol-gel	Cu ₂ O:600nm/NiO _x : 3-4 nm	-0,47	5,84 0,1M Na ₂ SO ₄	50% (5min)	[78]
Cu₂O/CuO/CuS	Pt	Cu ₂ O/CuO: Electro-dépôt de cuivre + oxydation thermique	NC	-5,7	5 1M Na ₂ SO ₄	92% (1h)	[120]
Cu₂O/CuO	Ni	Cu ₂ O/CuO: Electro-dépôt de cuivre + oxydation thermique/Ni: voie hydrothermale	NC	-4,3	5 1M Na ₂ SO ₄	87,7%	[79]
Cu₂O	Ni	Cu ₂ O:Electro-dépôt de cuivre + oxydation thermique/Ni: voie hydrothermale	NC	-0,95	5 1M Na ₂ SO ₄	31,2%	[79]
CuO	Ni	CuO: Electro-dépôt de cuivre + oxydation thermique/Ni: voie hydrothermale	NC	-2,3	5 1M Na ₂ SO ₄	23,4%	[79]

Conclusion

La photoélectrolyse de l'eau est un procédé qui permet de produire du dihydrogène à partir de l'eau et grâce à l'énergie solaire. Elle transforme ainsi l'énergie solaire en une énergie chimique stockable. Cela est possible grâce à des matériaux semiconducteurs, qui lorsqu'ils absorbent des photons dont l'énergie est supérieure à leur largeur de bande interdite, peuvent générer une paire électron-trou. Dans le cadre d'une cellule photoélectrochimique à deux photoélectrodes, la photocathode doit être un semiconducteur de type p, dont les porteurs minoritaires, les électrons, réduisent les protons en H_2 à l'interface électrode/électrolyte.

Idéalement, un semiconducteur de type p devra remplir plusieurs critères pour être considéré comme photocathode. Tout d'abord, la largeur de sa bande interdite doit être suffisamment faible pour absorber dans le domaine du visible. De plus, la position du bas de sa bande de conduction doit être d'énergie supérieure à l'énergie nécessaire à la réduction des protons. Il doit également être stable en milieu aqueux, transporter efficacement les charges au sein du matériau et son coût de production doit être relativement faible. Actuellement, aucun matériau semiconducteur de type p ne remplit tous ces critères. Ainsi, il va falloir synthétiser des électrodes composées de plusieurs matériaux dont la synergie des propriétés individuelles de chacun permettra de satisfaire le maximum de critères requis.

Cette thèse s'inscrit dans cette logique. Nous avons tout d'abord débuté l'étude par un matériau connu, l'oxyde de cuivre (I), dont nous avons essayé de surmonter le problème de photocorrosion. Pour cela, nous avons réalisé des hétérojonctions avec des semiconducteurs de type n. Enfin, nous avons étudié trois matériaux plus atypiques pour ce type d'applications : les titanates de calcium, baryum et strontium, dont nous avons essayé de changer les propriétés par de « l'ingénierie de bandes interdites », dans notre cas, par dopage, afin de remplir les critères requis pour une photocathode. Les méthodes de synthèse, par voie sol-gel couplée au dip-coating ou par électrodépôt-anodisation, sont simples, peu onéreuses et facilement adaptables à différentes échelles.

Références

- [1] Connaissances des Energies, “Idées Reçues: ‘L’hydrogène est plus dangereux que les carburants traditionnels.’” [Online]. Available: <http://www.connaissancedesenergies.org/l-hydrogene-est-plus-dangereux-que-les-carburants-traditionnels>.
- [2] Ministère de L’Intérieur, “Note d’Information Opérationnelle Risque hydrogène,” 2013.
- [3] J. Rodriguez, “Production d’hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible,” Université de Grenoble, 2013.
- [4] United Nations Department of Economics and Social Affairs Population Division, “World Population Prospects: The 2015 Revision,” 2015. .
- [5] B. Dudley, “BP Energy Outlook 2035,” 2014 Ed. *BP’s Energy Outlook*, no. January, p. 96, 2014.
- [6] A. Vaulerin, “Le Japon flambe avec les voitures à hydrogène,” *Liberation.fr*, 2015.
- [7] McKinsey & Company, “A portfolio of power-trains for Europe: a fact-based analysis - The role of Battery Electric Vehicles, Plug-in Hybrids and Fuel Cell Electric Vehicles,” 2010.
- [8] É. Beeker, “Y a-t-il une place pour l’hydrogène dans la transition énergétique ?,” pp. 1–15, 2014.
- [9] BFMBusiness, “Et si la mobilité à hydrogène était une alternative acceptable?” .
- [10] J. Holder, “TOTAL: 50 stations d’hydrogène en Allemagne dès 2016.” .
- [11] R. Trégouët, “La révolution de l’hydrogène en marche!,” *Rtflash.fr*, 2015. .
- [12] Navigant Research, “Market data : Hydrogen Infrastructure,” 2013.
- [13] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, and D. G. Nocera, “Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6474–6502, 2010.
- [14] McPhy, “Stockage d’hydrogène solide,” 2015. .
- [15] S. Busquet, “Etude d’un système autonome de production d’énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : réalisation d’un banc d’essai et modélisation,” Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [16] P. E. Franc, “Financing Hydrogen Projects Business cases and political support (Air Liquide),” in *IPHE conference*, 2012.
- [17] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies,” *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, 2009.
- [18] R. Hino, K. Haga, H. Aita, and K. Sekita, “38. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 233, no. 1–3, pp. 363–375, 2004.
- [19] “Le casse-tête du ‘prix du carbone’ s’invite à la COP21.” [Online]. Available: <http://www.usinenouvelle.com/article/le-casse-tete-du-prix-du-carbone-s-invite-a-la-cop21.N368111>.

- [20] G. Fleitour, "Air liquide rend son hydrogène plus vert," *Usinenouvelle.com*, 2015. .
- [21] D. G. Nocera and N. S. Lewis, "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization," *p*, vol. 103, no. 43, pp. 15729–15735, 2006.
- [22] a. Yilanci, I. Dincer, and H. K. Ozturk, "A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 231–244, 2009.
- [23] K. Sivula, "Toward Economically Feasible Direct Solar-to-Fuel Energy Conversion," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 6, pp. 975–976, 2015.
- [24] I. Dincer, "Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 3, pp. 265–285, 2002.
- [25] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [26] N. Queyriaux, N. Kaeffer, A. Morozan, M. Chavarot-Kerlidou, and V. Artero, "Molecular cathode and photocathode materials for hydrogen evolution in photoelectrochemical devices," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, pp. 1–16, 2015.
- [27] B. a. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, and T. F. Jaramillo, "Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 7, p. 1983, 2013.
- [28] R. Van de Krol, *Principles of Photoelectrochemical Cells*, vol. 102. 2012.
- [29] A. Kudo, "Photocatalyst materials for water splitting," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 31–38, 2003.
- [30] R. F. Pierret, *Advanced semiconductor fundamentals*. 2003.
- [31] C. Raynaud, "Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC)," *Tech. l'Ingénieur*, 2007.
- [32] S. Faci, "Contrôle optique direct de dispositifs et circuits microondes : applications aux oscillateurs," Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2007.
- [33] K. J. Jackson, *Compound semiconductor devices*. 1981.
- [34] M. Gassoumi, "Etude des défauts électriquement actifs dans les composants hyperfréquences de puissance dans les filières SiC et GaN," INSA Lyon, 2006.
- [35] N. Baudouin, "Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVC basse pression : Caractérisation énergétique et réactionnelle de la décharge par techniques spectroscopiques et modélisation," Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2006.
- [36] G. Horowitz and A. Bourrasse, "Cellules photo-électrochimiques à électrodes semiconductrices pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 15, no. 3, pp. 463–476, 1980.
- [37] A. Ziani, "Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrures , de la photocatalyse à la microélectronique," 2009.

- [38] A. Loucif, "Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée," Université de Grenoble, 2012.
- [39] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, "Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation," *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2007.
- [40] D. E. Scaife, "Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy," *Sol. Energy*, vol. 25, pp. 41–54, 1980.
- [41] H. Gerischer, "Semiconductor electrodes and their interaction with light," in *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*, M. Schiave., 1985, pp. 39–106.
- [42] H. Gerischer, "On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 133–143, 1977.
- [43] K. Chen, C. Sun, S. Song, and D. Xue, "Polymorphic crystallization of Cu₂O compound," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 24, pp. 5257–5267, 2014.
- [44] A. Altaweel, "Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique," Université de Lorraine, 2014.
- [45] A. Chapelle, "Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂," Université de Toulouse, 2012.
- [46] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 456–461, 2011.
- [47] Z. Zhang and P. Wang, "Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 2456–2464, 2012.
- [48] S. C. Ray, "Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 68, no. 3–4, pp. 307–312, 2001.
- [49] K. Chen, S. Song, and D. Xue, "Vapor-phase crystallization route to oxidized Cu foils in air as anode materials for lithium-ion batteries," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 1, pp. 144–151, 2013.
- [50] S. Nandy, A. Banerjee, E. Fortunato, and R. Martins, "A Review on Cu₂O and Cu(I)-Based p-Type Semiconducting Transparent Oxide Materials: Promising Candidates for New Generation Oxide Based Electronics," *Rev. Adv. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 273–304, 2013.
- [51] Q. Chen, J. Li, X. Li, K. Huang, B. Zhou, W. Cai, and W. Shangguan, "Visible-light responsive photocatalytic fuel cell based on WO₃/W photoanode and Cu₂O/Cu photocathode for simultaneous wastewater treatment and electricity generation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 20, pp. 11451–11458, 2012.

- [52] J. Juodkazytė, B. Šebeka, I. Savickaja, a. Jagminas, V. Jasulaitienė, a. Selskis, J. Kovger, and P. Mack, "Study on copper oxide stability in photoelectrochemical cell composed of nanostructured TiO_2 and Cu_xO electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 137, pp. 363–371, 2014.
- [53] A. Kargar, S. Seena Partokia, M. Tong Niu, P. Allameh, M. Yang, S. May, J. S. Cheung, K. Sun, K. Xu, and D. Wang, "Solution-grown 3D Cu_2O networks for efficient solar water splitting," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 20, p. 205401, 2014.
- [54] Y.-K. Hsu, C.-H. Yu, Y.-C. Chen, and Y.-G. Lin, "Fabrication of coral-like Cu_2O nanoelectrode for solar hydrogen generation," *J. Power Sources*, vol. 242, pp. 541–547, 2013.
- [55] C.-C. Hu, J.-N. Nian, and H. Teng, "Electrodeposited p-type Cu_2O as photocatalyst for H_2 evolution from water reduction in the presence of WO_3 ," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 9, pp. 1071–1076, 2008.
- [56] S. Bugarinovi and M. Raj, "Cuprous Oxide as an Active Material for Solar Cells," 2010.
- [57] J. Oh, Y. Tak, and J. Lee, "Electrodeposition of Cu_2O nanowires using nanoporous alumina template," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. C27–C30, 2004.
- [58] E. Ko, J. Choi, K. Okamoto, Y. Tak, and J. Lee, " Cu_2O Nanowires in an Alumina Template: Electrochemical Conditions for the Synthesis and Photoluminescence Characteristics," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 7, pp. 1505–1509, 2006.
- [59] B. P. Rai, " Cu_2O Solar Cells: A review," *Sol. Cells*, vol. 25, p. 8, 1988.
- [60] B. Karthikeyan, R. Udayabhaskar, T. Priya Rose, T. Pandiyarajan, and R. Philip, "Sol–gel prepared Cu_2O microspheres: linear and nonlinear optical properties," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 74, p. 39541, 2014.
- [61] D. S. C. Halin, I. a. Talib, a. R. Daud, and M. a. a. Hamid, "Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique with Different Additives for the Photoelectrochemical Solar Cell," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014.
- [62] N. Topnani, S. Kushwaha, and T. Athar, "Wet Synthesis of Copper Oxide Nanopowder," *Int. J. Green Nanotechnol. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 2, pp. M67–M73, 2010.
- [63] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, "Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu_2O ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 2, pp. 486–489, 2000.
- [64] L. Huang, F. Peng, H. Yu, and H. Wang, "Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion," *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 129–138, 2009.
- [65] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-V. 1963.
- [66] Z. Zhang, R. Dua, L. Zhang, H. Zhu, H. Zhang, and P. Wang, "Carbon-Layer-Protected Cuprous oxide nanowire arrays for efficient water reduction," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1709–1717, 2013.
- [67] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S. H. Baeck, and E. W. McFarland, "A $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 77, no. 3, pp. 229–237, 2003.

- [68] C.-Y. Lin, Y.-H. Lai, D. Mersch, and E. Reisner, "Cu₂O|NiO_x nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting," *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 12, p. 3482, 2012.
- [69] D. Sharma, S. Upadhyay, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, U. V. Waghmare, and S. Dass, "Improved Photoelectrochemical Water Splitting Performance of Cu₂O/SrTiO₃ Heterojunction Photoelectrode," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 11, pp. 25320–25329, 2014.
- [70] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger, "Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 115111, 2013.
- [71] S. Ho-Kimura, S. J. a. Moniz, J. Tang, and I. P. Parkin, "A Method for Synthesis of Renewable Cu₂O Junction Composite Electrodes and Their Photoelectrochemical Properties," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 710–717, 2015.
- [72] Z. Wang, Y. Liu, D. J. Martin, W. Wang, J. Tang, and W. Huang, "CuO_x-TiO₂ junction: what is the active component for photocatalytic H₂ production?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 36, p. 14956, 2013.
- [73] M. Long, R. Beranek, W. Cai, and H. Kisch, "Hybrid semiconductor electrodes for light-driven photoelectrochemical switches," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 14, pp. 4621–4626, 2008.
- [74] M. Woodhouse and B. a. Parkinson, "Combinatorial approaches for the identification and optimization of oxide semiconductors for efficient solar photoelectrolysis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 197–210, 2009.
- [75] J. Han, X. Zong, X. Zhou, and C. Li, "Cu₂O/CuO photocathode with improved stability for photoelectrochemical water reduction," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 10790–10794, 2015.
- [76] P. Wang, Y. H. Ng, and R. Amal, "Embedment of anodized p-type Cu₂O thin films with CuO nanowires for improvement in photoelectrochemical stability," *Nanoscale*, vol. 5, no. 7, p. 2952, 2013.
- [77] Q. Huang, F. Kang, H. Liu, Q. Li, and X. Xiao, "Highly aligned Cu₂O/CuO/TiO₂ core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 7, pp. 2418–2425, 2013.
- [78] Y.-F. Lim, C. S. Chua, C. J. J. Lee, and D. Chi, "Sol-gel deposited Cu₂O and CuO thin films for photocatalytic water splitting," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 47, pp. 25928–34, 2014.
- [79] A. A. Dubale, C.-J. Pan, A. G. Tamirat, H.-M. Chen, W.-N. Su, C.-H. Chen, J. Rick, D. W. Ayele, B. A. Aragaw, J.-F. Lee, Y.-W. Yang, and B.-J. Hwang, "Heterostructured Cu₂O/CuO decorated with nickel as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical water reduction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 23, pp. 12482–12499, 2015.
- [80] J. Y. Zheng, G. Song, C. W. Kim, and Y. S. Kang, "Facile preparation of p-CuO and p-CuO/n-CuWO₄ junction thin films and their photoelectrochemical properties," *Electrochim. Acta*, vol. 69, pp. 340–344, 2012.

- [81] S. Hussain, C. Cao, W. S. Khan, G. Nabi, Z. Usman, A. Majid, T. Alharbi, Z. Ali, F. K. Butt, M. Tahir, M. Tanveer, and F. Idress, "Cu₂O/TiO₂ nanoporous thin-film heterojunctions: Fabrication and electrical characterization," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 25, pp. 181–185, 2014.
- [82] A. Paracchino, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Stefić, S. D. Tilley, and M. Grätzel, "Ultrathin films on copper(I) oxide water splitting photocathodes: a study on performance and stability," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 8673, 2012.
- [83] "Perovskite Structure," http://nptel.ac.in/courses/113104005/lecture4/4_2.htm.
- [84] J.-F. Marucco, *Chimie des solides*, EDP Scienc. 2004.
- [85] I. E. Castelli, T. Olsen, S. Datta, D. D. Landis, S. Dahl, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, "Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5814–5819, 2012.
- [86] J. S. Jang, P. H. Borse, J. S. Lee, K. T. Lim, O. S. Jung, E. D. Jeong, J. S. Bae, and H. G. Kim, "Photocatalytic Hydrogen Production in Water-Methanol Mixture over Iron-doped CaTiO₃," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 95–99, 2011.
- [87] K. Iwashina and A. Kudo, "Rh-Doped SrTiO₃ Photocatalyst Electrode Showing Cathodic," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 34, pp. 13272–13275, 2011.
- [88] G. Pfaff, "Synthesis of Calcium Titanate Powders by the Sol-Gel Process," *System*, no. 16, pp. 58–62, 1994.
- [89] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO₃ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 23, p. 3767, 2001.
- [90] S. Upadhyay, J. Shrivastava, A. Solanki, S. Choudhary, V. Sharma, P. Kumar, N. Singh, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, U. V. Waghmare, and S. Dass, "Enhanced photoelectrochemical response of BaTiO₃ with Fe doping: Experiments and first-principles analysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 49, pp. 24373–24380, 2011.
- [91] H. Yang, C. Han, and X. Xue, "Photocatalytic activity of Fe-doped CaTiO₃ under UV-visible light," *J. Environ. Sci.*, vol. 26, no. 7, pp. 1489–1495, 2014.
- [92] K. Maeda, "Rhodium-doped barium titanate perovskite as a Stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 2167–2173, 2014.
- [93] R. Kenta, T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo, "Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion Doped SrTiO₃ under Visible Light Irradiation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 8992–8995, 2004.
- [94] F. Zou, Z. Jiang, X. Qin, Y. Zhao, L. Jiang, J. Zhi, T. Xiao, and P. P. Edwards, "Template-free synthesis of mesoporous N-doped SrTiO₃ perovskite with high visible-light-driven photocatalytic activity," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 68, p. 8514, 2012.
- [95] J. Xu, Y. Wei, Y. Huang, J. Wang, X. Zheng, Z. Sun, L. Fan, and J. Wu, "Solvothermal synthesis nitrogen doped SrTiO₃ with high visible light photocatalytic activity," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 10583–10591, 2014.

- [96] H. Yu, S. Yan, Z. Li, T. Yu, and Z. Zou, "Efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ production over Cr/N-codoped SrTiO₃," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12120–12127, 2012.
- [97] H. Kato and A. Kudo, "Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 5029–5034, 2002.
- [98] T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo, "H₂ evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO₃ photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 163, no. 1–2, pp. 181–186, 2004.
- [99] M. Lalanne, "Etude de phases delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂, vers de nouveaux TCO de type p," Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [100] M. S. Prévot, N. Guijarro, and K. Sivula, "Enhancing the Performance of a Robust Sol-Gel-Processed p-Type Delafossite CuFeO₂ Photocathode for Solar Water Reduction," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 8, pp. 1359–1367, 2015.
- [101] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, and M. Trari, "Photocatalytic hydrogen evolution over delafossite CuAlO₂," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 7, pp. 693–699, 2005.
- [102] S. Saadi, a. Bouguelia, and M. Trari, "Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO₂," *Sol. Energy*, vol. 80, no. 3, pp. 272–280, 2006.
- [103] J. Gu, Y. Yan, J. W. Krizan, Q. D. Gibson, Z. M. Detweiler, R. J. Cava, and A. B. Bocarsly, "p-type CuRhO₂ as a self-healing photoelectrode for water reduction under visible light," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 3, pp. 830–833, 2014.
- [104] J. Gu, A. Wuttig, J. W. Krizan, Y. Hu, Z. M. Detweiler, R. J. Cava, and A. B. Bocarsly, "Mg-Doped CuFeO₂ Photocathodes for Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 24, pp. 12415–12422, 2013.
- [105] M. a. Marquardt, N. a. Ashmore, and D. P. Cann, "Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure," *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 1, pp. 146–156, 2006.
- [106] C. G. Read, Y. Park, and K.-S. Choi, "Electrochemical Synthesis of p-Type CuFeO₂ Electrodes for Use in a Photoelectrochemical Cell," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 14, pp. 1872–1876, 2012.
- [107] S. Saadi, a. Bouguelia, and M. Trari, "Photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM₂O₄ (M=Al, Cr, Mn, Fe and Co)," *Renew. Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2245–2256, 2006.
- [108] CrystalMaker, "MgAl₂O₄ spinel structure," *crystallmaker.com*. .
- [109] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, and T. Ishihara, "Preparation of p-type CaFe₂O₄ photocathodes for producing hydrogen from water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 49, pp. 17343–17345, 2010.
- [110] U. Sim, H.-Y. Jeong, T.-Y. Yang, and K. T. Nam, "Nanostructural dependence of hydrogen production in silicon photocathodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 17, p. 5414, 2013.

- [111] S. Wang, S. F. Swingle, H. Ye, F.-R. F. Fan, A. H. Cowley, and A. J. Bard, "Synthesis and characterization of a p-type boron arsenide photoelectrode," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 27, pp. 11056–11059, 2012.
- [112] J. R. McKone, A. P. Pieterick, H. B. Gray, and N. S. Lewis, "Hydrogen evolution from Pt/Ru-coated p-type WSe₂ photocathodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 1, pp. 223–231, 2013.
- [113] A. Kudo and M. Sekizawa, "Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst," *Chem. Commun.*, no. 15, pp. 1371–1372, 2000.
- [114] H. Wang, T. Deutsch, and J. A. Turner, "Direct Water Splitting under Visible Light with Nanostructured Hematite and WO₃ Photoanodes and a GaInP₂ Photocathode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 5, pp. F91–F96, 2008.
- [115] J. Yang, D. Wang, H. Han, and C. Li, "Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1900–1909, 2013.
- [116] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, "Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 13, pp. 4347–4357, 2015.
- [117] C. G. Morales-Guio, S. D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, and X. Hu, "Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [118] S. Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jousset, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, and V. Artero, "A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 9, pp. 802–807, 2012.
- [119] W. Shi, X. Zhang, S. Li, B. Zhang, M. Wang, and Y. Shen, "Carbon coated Cu₂O nanowires for photo-electrochemical water splitting with enhanced activity," *Appl. Surf. Sci.*, 2015.
- [120] A. A. Dubale, A. G. Tamirat, H.-M. Chen, T. Abraha, W. Su, and B. J. Hwang, "Highly stable CuS and CuS-Pt catalyzed Cu₂O/CuO heterostructure as efficient photocathode for hydrogen evolution reaction," *J. Mater. Chem. A*, 2015.
- [121] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 456–461, 2011.
- [122] S. D. Tilley, M. Schreier, J. Azevedo, M. Stefik, and M. Grätzel, "Ruthenium Oxide Hydrogen Evolution Catalysis on Composite Cuprous Oxide Water Splitting Photocathodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, pp. 303–311, 2014.
- [123] C. Li, T. Hisatomi, O. Watanabe, M. Nakabayashi, N. Shibata, K. Domen, and J.-J. Delaunay, "Positive onset potential and stability of Cu₂O-based photocathodes in water splitting by atomic layer deposition of a Ga₂O₃ buffer layer," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1493–1500, 2015.

- [124] C. G. Morales-Guio, L. Liardet, M. T. Mayer, S. D. Tilley, M. Grätzel, and X. Hu, "Photoelectrochemical Hydrogen Production in Alkaline Solutions Using Cu₂O Coated with Earth-Abundant Hydrogen Evolution Catalysts.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, no. 309223, pp. 664–667, 2014.

Chapitre 2 Etudes des oxydes de cuivre Cu₂O et CuO

Table des matières

Introduction	75
2.1 Etude des oxydes de cuivre synthétisés par voie sol-gel	75
2.1.6 Synthèse	75
2.1.7 Influence des conditions de calcination.....	77
a) Température et durée de calcination.....	77
b) Atmosphère de calcination	82
2.1.8 CuO : matériau comme photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau ?	89
2.1.9 Influence des conditions de préparation de la solution	91
c) Concentration du sol.....	91
d) Influence de la mésoporosité	93
2.1.10.....	Mis
e en évidence de la photocorrosion	100
2.2 Etude des oxydes de cuivre synthétisés par électro-dépôt/anodisation du cuivre	101
2.2.4 Synthèse	101
2.2.5 Traitement réducteur du FTO	102
2.2.6 Influence du potentiel d'électro-dépôt	104
2.2.4 Influence de la durée d'électro-dépôt et d'anodisation	105
2.2.5 Influence du pH	118
2.2.6 Photostabilité des électrodes.....	119
Conclusion	120
Références	121

Chapitre 2 Etudes des oxydes de cuivre Cu₂O et CuO

Introduction

Les premiers travaux de cette thèse ont porté sur l'étude d'un matériau, semi-conducteur de type p, connu dans la littérature et souvent utilisé comme photocathode : Cu₂O afin d'établir une référence à notre travail. Les performances des électrodes sont souvent liées à leur procédé de mise en forme, c'est pourquoi deux voies de synthèse ont été employées pour le synthétiser.

La première par voie sol-gel couplée au dip-coating pour le dépôt. L'étude devait initialement porter uniquement sur Cu₂O, cependant les résultats obtenus nous ont amenés à nous intéresser à un autre oxyde de cuivre, semiconducteur de type p également : CuO comme potentielle photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau.

La seconde voie de synthèse employée est l'électro-dépôt de cuivre suivie d'une anodisation afin d'obtenir des électrodes de type Cu/Cu₂O/CuO. Cette méthode nous a permis de tester différentes compositions d'électrodes par modification des durées d'électro-dépôt et d'anodisation.

Malheureusement l'oxyde de cuivre (I) est connu pour être sujet à la photocorrosion sous éclairage. Ainsi, nous allons voir s'il en est de même pour CuO. La photostabilité de CuO seul lorsqu'il est synthétisé par voie sol-gel et comme éventuelle protection de Cu₂O lorsqu'il est synthétisé par électro-dépôt et anodisation du cuivre, sera donc étudiée au cours de chapitre.

2.1 Etude des oxydes de cuivre synthétisés par voie sol-gel

2.1.1 Synthèse

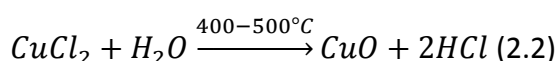
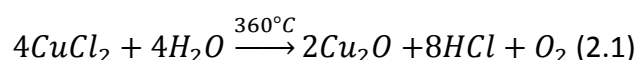
La première synthèse d'oxydes de cuivre effectuée au cours de cette thèse a été réalisée par voie sol-gel à partir des travaux de Sekhar C. Ray [1]. Il s'agit d'une synthèse relativement simple, peu coûteuse et effectuée à température ambiante.

On prépare une solution à partir de chlorure de cuivre (CuCl₂.2H₂O), à 250 g/L dans du méthanol ; soit, dans nos conditions, 1,75 g de CuCl₂.2H₂O dans 5,5 g de CH₃OH (7mL). Cela correspond à une concentration $C \approx 1,5$ mol/L. Puis, nous avons diminué la concentration en cuivre dans le sol à $C = 0,3$ mol/L, soit 0,35 g de CuCl₂.2H₂O dans le même volume de méthanol (7mL).

Pour obtenir un film mince, on utilise ensuite la technique du dip-coating, qui est une technique simple, peu onéreuse, qui permet d'obtenir des dépôts uniformes et qui est très souvent utilisée et développée au laboratoire LCMCP. Un substrat de verre recouvert d'une

couche de FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) est utilisé afin de pouvoir conduire les charges. Celui-ci une fois nettoyé à l'éthanol, est ensuite plongé dans la solution préparée, et retiré verticalement à vitesse constante sous atmosphère contrôlée. Après chaque couche déposée, le substrat est placé au four pour un traitement flash d'une minute afin d'évaporer les solvants résiduels. Il s'agit de l'étape de séchage, permettant d'obtenir un xérogel [2]. On effectue plusieurs dépôts sur un même substrat afin d'augmenter l'épaisseur totale de l'électrode. En effet, en augmentant l'épaisseur, on augmente l'absorption de la lumière par le matériau ; cependant, cela allonge également le trajet vers la surface des charges photogénérées en volume. Nous avons choisi de déposer cinq couches, d'environ 2 cm de longueur et 1 cm de largeur, sur le substrat. Ce nombre de couches correspond une épaisseur optimale (pour une concentration de 1,5 M) entre la longueur de pénétration de la lumière et la distance que doivent parcourir les électrons photogénérés dans le matériau en volume jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. Puis, l'échantillon est placé au four pour un traitement thermique de 20-30 min entre 360 et 450°C sous air ou atmosphère réductrice, afin de cristalliser l'oxyde de cuivre.

D'après la publication de Sekhar C. Ray, le chlorure de cuivre est tout d'abord hydrolysé, étape d'initiation, puis condensé pour former un oxyde de cuivre lors du traitement thermique dans le four, selon les réactions suivantes en fonction de la température de calcination:



L'originalité du procédé sol-gel est de considérer les oxydes comme des polymères formés par l'assemblage d'une infinité d'entités élémentaires, ou oligomères.

Nous nous sommes intéressés également à la nanostructuration des électrodes, afin d'une part, d'augmenter l'interface électrode/électrolyte et d'autre part, de minimiser le trajet des électrons photogénérés au sein du matériau vers la surface, limitant ainsi le nombre de recombinaisons.

Pour cela, nous avons ajouté un copolymère à blocs dans la solution afin de créer de la porosité au sein de l'électrode [3]. La synthèse diffère donc un peu. On introduit tout d'abord 90 mg de copolymère à blocs PIB-b-PEO (PolyIsoButylene-block-PolyEthyleneOxide, $M_n=7000\text{-}b\text{-}8500$) dans un mélange éthanol/eau (rapport 95/5 en masse, soit 5,6g d'éthanol et 0,3g d'eau pour conserver un volume de 7mL), qu'on place à l'étuve pendant une heure afin de solubiliser le copolymère à blocs. Puis, on laisse refroidir la solution. Une fois la solution refroidie, on ajoute le chlorure de cuivre et le protocole est identique à celui décrit précédemment pour le dip-coating et la calcination. Cette fois-ci, le traitement thermique

permet de cristalliser le matériau mais également de décomposer le copolymère à blocs, créant ainsi de la porosité au sein de l'électrode.

Les différents paramètres étudiés lors de la synthèse par voie sol-gel sont : la concentration de la solution, l'atmosphère, la vitesse de dépôt ainsi que la durée et la température du traitement thermique et la présence de copolymère à blocs (PIB-b-PEO).

2.1.2 Influence des conditions de calcination

La température et l'atmosphère du traitement thermique ont été modifiées afin d'essayer de changer l'état de valence du cuivre, et d'étudier leur influence sur la structure (cristallinité, taille des cristallites, etc.) et les propriétés électro-catalytiques des oxydes de cuivre.

a) Température et durée de calcination

D'après l'article de Sekhar C. Ray [1], à partir du précurseur de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, il est possible d'obtenir Cu_2O ou CuO en fonction de la température de cristallisation. Ainsi, nous avons calciné à différentes températures les films obtenus à partir de l'hydrolyse-condensation du chlorure de cuivre dans le méthanol, déposés par dip-coating sur des substrats de verre recouverts de FTO.

Les différentes températures de calcination auxquelles nous avons choisi d'effectuer les traitements thermiques sont 330°C et 360°C afin d'observer la formation de Cu_2O et 420°C pour la formation de CuO comme décrit dans l'article précédent [1].

Tout d'abord, visuellement, quand les échantillons sont placés au four pour la calcination, ils changent rapidement de couleur. La vitesse de changement de couleur de blanc/jaune à gris foncé augmente avec la température. En conséquence de quoi, les temps de calcination sont dans un premier temps compris entre 1 min et 5 min, afin d'éviter ce changement de couleur (quand cela est possible) et de déterminer de quelle espèce il s'agit.

La durée du traitement thermique de l'échantillon calciné à 330°C est d'une minute, soit le temps maximal avant qu'il ne change de couleur. Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure 2.1.) révèlent la présence de CuCl pour l'échantillon calciné à 330°C , ce qui explique la couleur jaune pâle observée, et il n'y a aucun pic de diffraction caractéristique de Cu_2O . Tandis que les diffractogrammes des échantillons dont les traitements thermiques ont été effectués à 360°C et 420°C pendant 5 min présentent uniquement les pics de diffraction de CuO (en dehors de ceux du substrat, cf. figure 2.1). Ces derniers changent de couleur et deviennent gris foncé en quelques secondes, ce qui correspond bien à la couleur de l'oxyde de cuivre (II).

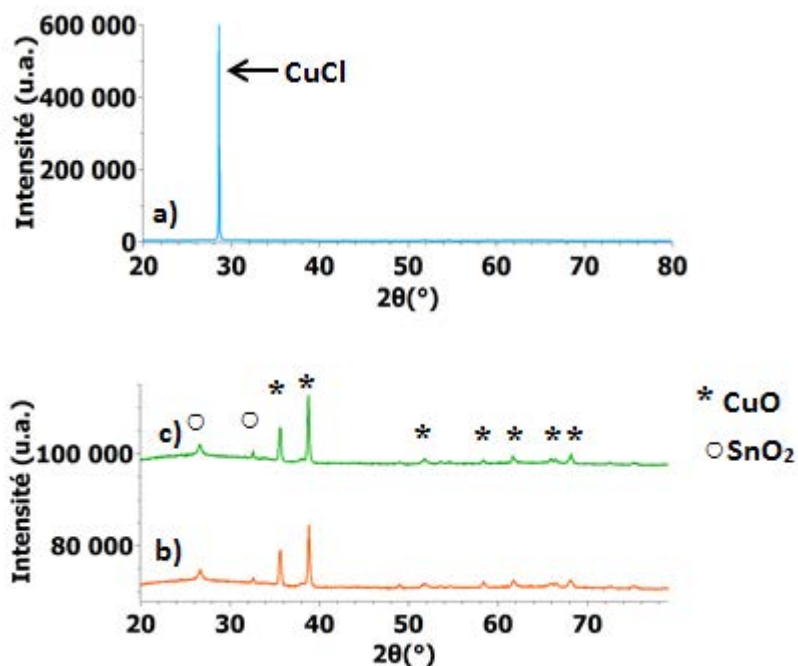


Figure 2.1: Diffractogrammes de l'oxyde de cuivre après différents traitements thermiques.
a) 1 min à 330°C en bleu, b) 5 min à 360°C en orange, c) 5 min à 420°C en vert.

Ainsi, la réaction de réduction de CuCl_2 en Cu_2O n'est pas aussi triviale que ce qui est écrit dans l'article de Sekhar C. Ray et semble faire intervenir un mécanisme en plusieurs étapes. On pourrait imaginer une oxydation du méthanol en formaldéhyde sous air, catalysée par CuCl_2 qui est alors réduit en CuCl . Puis le cuivre (I) de CuCl serait oxydé sous air en CuO lors du traitement thermique, d'où le changement de couleur.

D'après les résultats précédents, on en conclut qu'il n'est pas possible d'obtenir par cette voie Cu_2O . Toutefois, nous avons quand même continué à étudier CuO seul par cette voie de synthèse, en augmentant tout d'abord la durée du traitement thermique de 5 à 20 min pour obtenir une meilleure cristallisation.

Les diffractogrammes sont semblables aux trois températures de calcination : 360°C, 400°C et 450°C. On retrouve bien les pics de diffraction de l'oxyde de cuivre (II), dont ceux correspondants aux plans (-111) et (111) sont les plus intenses.

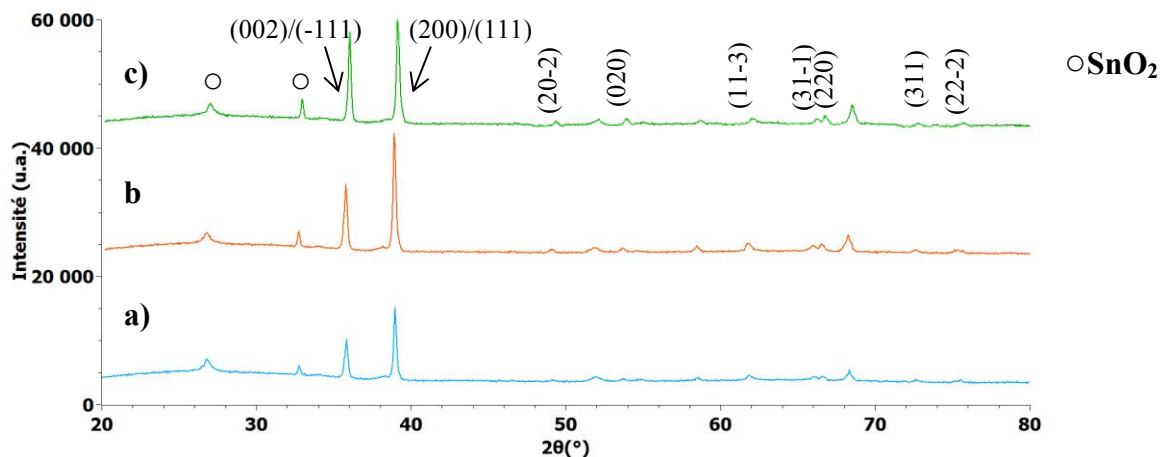


Figure 2.2: Diffractogrammes de CuO « dense » en fonction de la température de calcination : a) 20 min à 360°C en bleu, b) 20 min à 400°C en orange, c) 20 min à 450°C en vert. Les plans de diffraction de CuO sont indiqués [4].

Lorsqu'on zoome sur la zone d'angles de Bragg où sont localisés les pics de diffraction les plus intenses de l'oxyde de cuivre (II) (figure 2.3), on note quelques différences, notamment au niveau des intensités. En effet, on voit que l'intensité des pics (-111) et (111) augmente avec la température, ce qui montre bien que la cristallisation augmente avec la température de calcination. De plus, la largeur à mi-hauteur des pics (-111) et (111) de l'échantillon à 360°C est plus importante que celle des deux autres échantillons. Sachant que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur, on en déduit facilement que la taille des cristallites devrait augmenter avec la température de calcination. [5] [6].

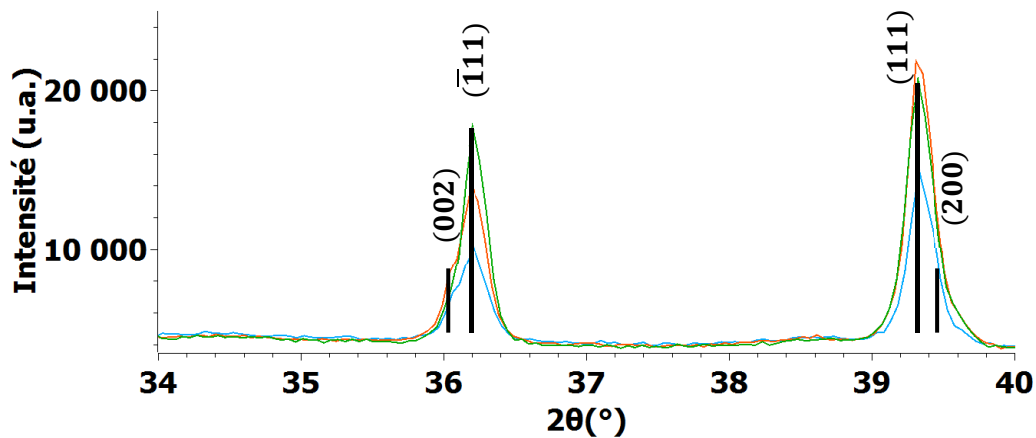


Figure 2.3: Zoom du diffractogramme avec $2\theta \in [34^\circ; 40^\circ]$ de CuO « dense » en fonction de la température de calcination : a) 20 min à 360°C en bleu, b) 20 min à 400°C en orange, c) 20 min à 450°C en vert.

L'analyse des pics de diffraction de CuO permet de calculer la taille des cristallites t , via l'équation de Debye-Scherrer [7] :

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.3)$$

avec λ la longueur d'onde incidente du cuivre (0,154nm), β la largeur intégrale du pic (en radians), soit la largeur du rectangle de même hauteur et de même surface que le pic étudié, et θ la moitié de l'angle de Bragg.

Une augmentation de la taille des cristallites est observée avec la température de calcination (figure 2.4), d'environ 63 nm en moyenne pour l'échantillon calciné à 360°C à environ 71 nm pour l'échantillon calciné à 450°C.

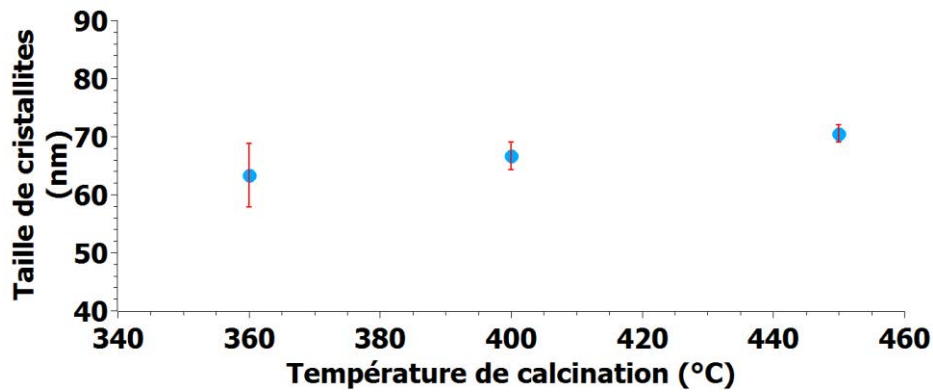


Figure 2.4: Evolution de la taille des cristallites de l'oxyde de cuivre CuO en fonction de la température de cristallisation.

La surface de l'oxyde cuivrique est ensuite analysée par microscopie électronique à balayage. D'après les clichés MEB de la figure 2.5, on voit que la taille des grains augmente avec la température de calcination d'environ 250 nm à 360°C à environ 400 nm à 450°C. Ce qui est logique puisque la cristallisation s'effectue par nucléation-croissance. La croissance étant d'autant plus rapide que la température augmente, c'est un facteur cinétique bien connu.

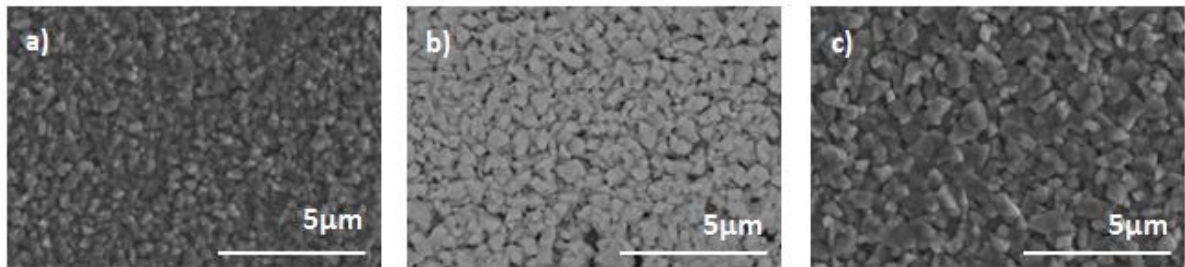


Figure 2.5 : Clichés MEB de CuO 1,5M « dense »
a) 20 min à 360°C, b) 20 min à 400°C et c) 20 min 450°C.

Analysons à présent l'influence de la température de calcination sur les propriétés optiques de CuO. L'absorbance varie entre les échantillons calcinés à 360°C et à 400°C, en effet, celui à 400°C absorbe davantage en intensité et sur une gamme de longueur d'onde plus large (cf. figure 2.6). La différence entre les échantillons calcinés à 400°C et à 450°C est moins grande. Cela peut s'expliquer par une cristallisation moins importante pour l'échantillon calciné à 360°C.

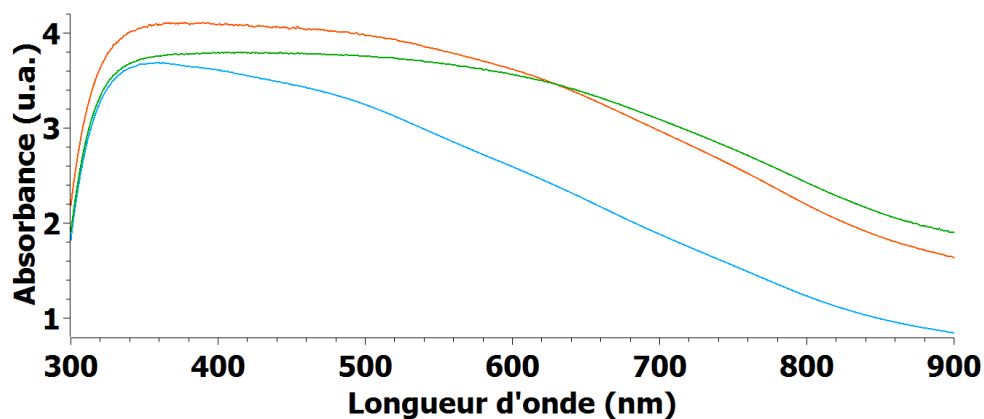


Figure 2.6 : Courbe d'absorbance de CuO en fonction de la température de calcination, 20 min à 360°C (en bleu), 20 min à 400°C (en orange) et 20 min à 450°C (en vert). 79

Lorsqu'on trace les courbes de Tauc (cf. figure 2.7), à partir des spectres d'absorbance, on note tout d'abord que l'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur direct et non-indirect comme souvent évoqué dans la littérature [8][9]. Expérimentalement, cela a déjà été observé [10] [11]. De plus, l'extrapolation de la partie linéaire des courbes sur la figure 2.7 permet d'estimer la valeur du band gap, soit environ 1,4eV, 1,5eV et 1,8eV, respectivement après calcination à 450°C, 400°C et 360°C [12]. La valeur de la largeur de la bande interdite varie donc avec la température de cristallisation. Cela peut s'expliquer tout d'abord par une meilleure cristallinité du matériau permettant une meilleure absorption, puis, par la taille des cristallites. En effet, la taille des cristallites influe sur la largeur de la bande interdite. Plus la taille des cristallites diminue, plus le band gap augmente.

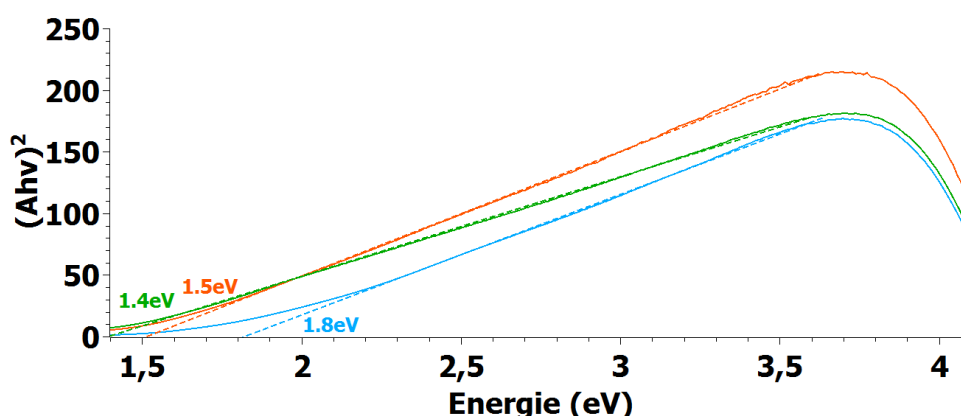


Figure 2.7: Courbe de Tauc de CuO en fonction de la température de cristallisation – gap direct : 20 min à 360°C (en bleu), 20 min à 400°C (en orange) et 20 min à 450°C (en vert).

Théoriquement, à partir des courbes d'absorbance entre 400 et 800 nm et du spectre solaire AM1.5, on peut estimer la quantité de photons absorbée par l'électrode et en déduire le photocourant maximal qu'on pourrait obtenir si chaque photon absorbé permettait de générer une paire électron-trou. Ainsi, la valeur du photocourant maximal est de 23 mA/cm² (AM1.5).

Pour connaître la valeur du photocourant obtenu par les électrodes de CuO calcinées à différentes températures, on effectue une chronoampérométrie à 0V vs RHE dans un tampon phosphate (1M) à pH=8. Les valeurs de photocourant obtenues, différence entre la densité de courant sous illumination et la densité de courant dans le noir sont reportées dans le tableau 2.1. Celles-ci sont relativement faibles, de l'ordre de 2-4% du photocourant maximal théorique. Cela signifie qu'il y a beaucoup de pertes dont l'origine peut être multiple [14]: recombinaison de paires électron-trou, présence d'états de surface à l'interface électrode/électrolyte qui piègent les porteurs de charge, une épaisseur de couche trop élevée par rapport à la longueur de diffusion des électrons et des trous, densité de joints de grains importante etc.

Pour obtenir le meilleur photocourant possible, il s'agit de trouver le bon compromis entre la meilleure absorbance possible grâce à une épaisseur ou un volume de matériau important(e) et une grande surface spécifique afin de maximiser l'interface électrode/électrolyte. En comparant les différents échantillons, c'est avec une calcination à 400°C qu'on obtient le meilleur photocourant. Le band gap est proche de l'échantillon calciné à 450°C mais la taille des particules de CuO est plus faible ce qui permet une plus grande surface d'échange avec l'électrolyte.

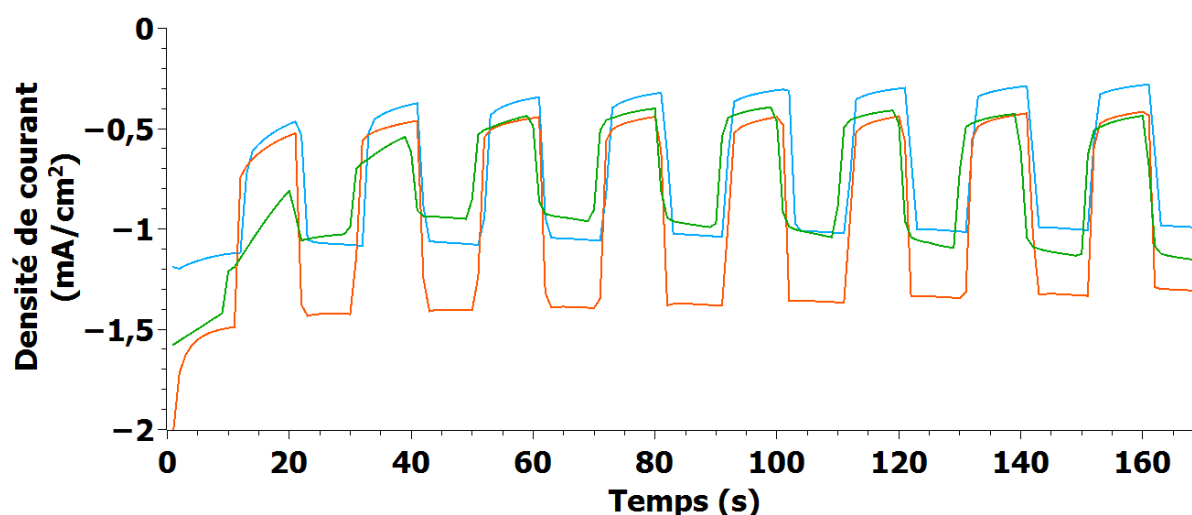


Figure 2.8: Chronoampérométrie à 0V vs RHE, pH=8, de CuO 1,5M « dense » à différentes températures de calcination : 20 min à 360°C (en bleu), 20 min à 400°C (en orange) et 20 min à 450°C (en vert).

Echantillons	20 min 360°C	20 min 400°C	20 min 450°C
Photocourant à t=80s (mA/cm ²)	-0,70	-0,94	-0,55

Tableau 2.1 : Valeurs de photocourant de CuO à différentes températures de calcination (après 80 secondes) issues des courbes de chronoampérométrie

b) Atmosphère de calcination

Changer uniquement la température de calcination, lors du traitement thermique sous air, ne permet pas d'obtenir la formation de Cu₂O par voie sol-gel à partir de chlorure de cuivre (II) comme précurseur. Un changement d'atmosphère, d'oxydante (sous air) à réductrice (sous Noxal) pendant le traitement thermique, pourrait permettre de changer la valence du cuivre. Le Noxal 4 est un mélange de gaz composé d'argon à 95% et de 5% de dihydrogène.

Idée 1 : traitement réducteur de l'oxyde de cuivre à différentes températures sous Noxal 4 (95%Ar-5%H₂)

Tout d'abord, on prépare les échantillons comme ce qui a été décrit précédemment, i.e. voie sol-gel couplée au dip-coating, puis on calcine pendant 20 min à 360°C. On obtient donc uniquement CuO. On effectue ensuite à nouveau un traitement thermique pendant 20 min à différentes températures sous Noxal afin de réduire le CuO et obtenir Cu₂O.

On a suivi l'évolution de la composition des électrodes en fonction de la température du traitement thermique sous Noxal par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes de la figure 2.9 montrent l'évolution de la nature du matériau sur le substrat en fonction du traitement thermique subi. Les pics 1 et 2 correspondent aux pics de diffraction (-111) et (111) de la ténorite CuO, tandis que les pics 3 et 4 sont caractéristiques du cuivre métal.

On voit donc que le traitement sous Noxal 4 pendant 20 min à une température inférieure ou égale à 250°C ne permet pas de réduire le CuO en Cu₂O. En effet, seuls les pics de diffraction de CuO sont présents sur les diffractogrammes. En revanche, à partir de 275°C, les principaux pics de diffraction de CuO ont disparu tandis que deux pics apparaissent caractéristiques du cuivre métal.

D'après ces observations, on en conclut que le CuO se réduit directement en cuivre métal pour $T > 250^{\circ}\text{C}$. Ces résultats montrent la difficulté d'obtenir la coexistence des deux phases (CuO et Cu₂O).

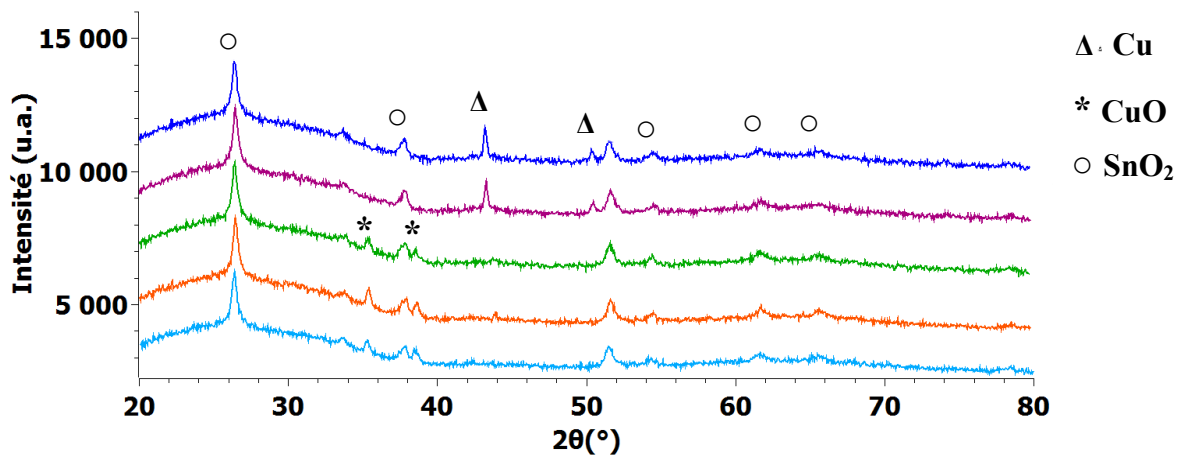
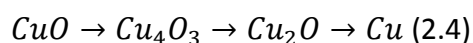
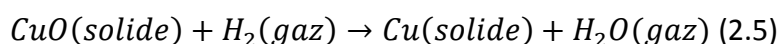


Figure 2.9: Diffractogrammes de l'oxyde de cuivre « dense » 1,5 M après avoir subi différents thermiques : 20 min à 360°C (en bleu clair), 20 min à 360°C + 20 min à 200°C sous Noxal (en orange), 20 min à 360°C + 20 min à 250°C sous Noxal (en vert), 20 min à 360°C + 20 min à 275°C sous Noxal (en violet) et 20 min à 360°C + 20 min à 300°C sous Noxal (en bleu foncé).

La réduction de CuO par H₂ a été étudiée par Kim et al. [15], ils ont démontré que l'oxyde de cuivre (II) ne suit pas la route séquentielle attendue dans le changement d'états d'oxydation :



Il subit plutôt une transformation directe de Cu²⁺ en Cu⁰ :



La réduction s'effectue en plusieurs étapes, il y a tout d'abord une période d'induction, des sites sont formés pour l'adsorption et la dissociation du H₂. Une fois qu'une quantité suffisante d'hydrogène est disponible sur la surface de l'oxyde, une part migre vers le cœur du matériau, en volume. Les espèces de type hydroxo résultantes de la migration de l'hydrogène au sein de CuO pourraient être des précurseurs pour l'élimination des atomes d'oxygène sous forme d'eau. La réduction ne semble pas uniforme mais plutôt localisée à l'interface Cu/CuO (cf. figure 2.10).

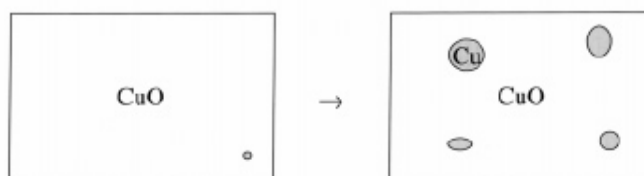


Figure 2.10: Représentation schématique du modèle proposé pour la réduction de CuO selon une voie de réduction non-uniforme [15].

La surface des électrodes est ensuite analysée par microscopie électronique à balayage. Sur les clichés SEM-FEG (cf. figure 2.11) de l'oxyde de cuivre qui a subi différentes traitements thermiques, des zones hétérogènes sont visibles sur la surface (cercles rouges) dès 200°C sous Noxal. Les particules présentes dans ces régions sont plus grosses, sous forme d'agrégats, ce qui semble en accord avec le modèle de réduction non-uniforme de CuO en Cu proposé sur la figure 2.10, bien qu'aucun pic de diffraction caractéristique de Cu ou Cu₂O ne soit présent en DRX (figure 2.9). La quantité formée est certainement en deçà de la limite de détection de l'appareil.

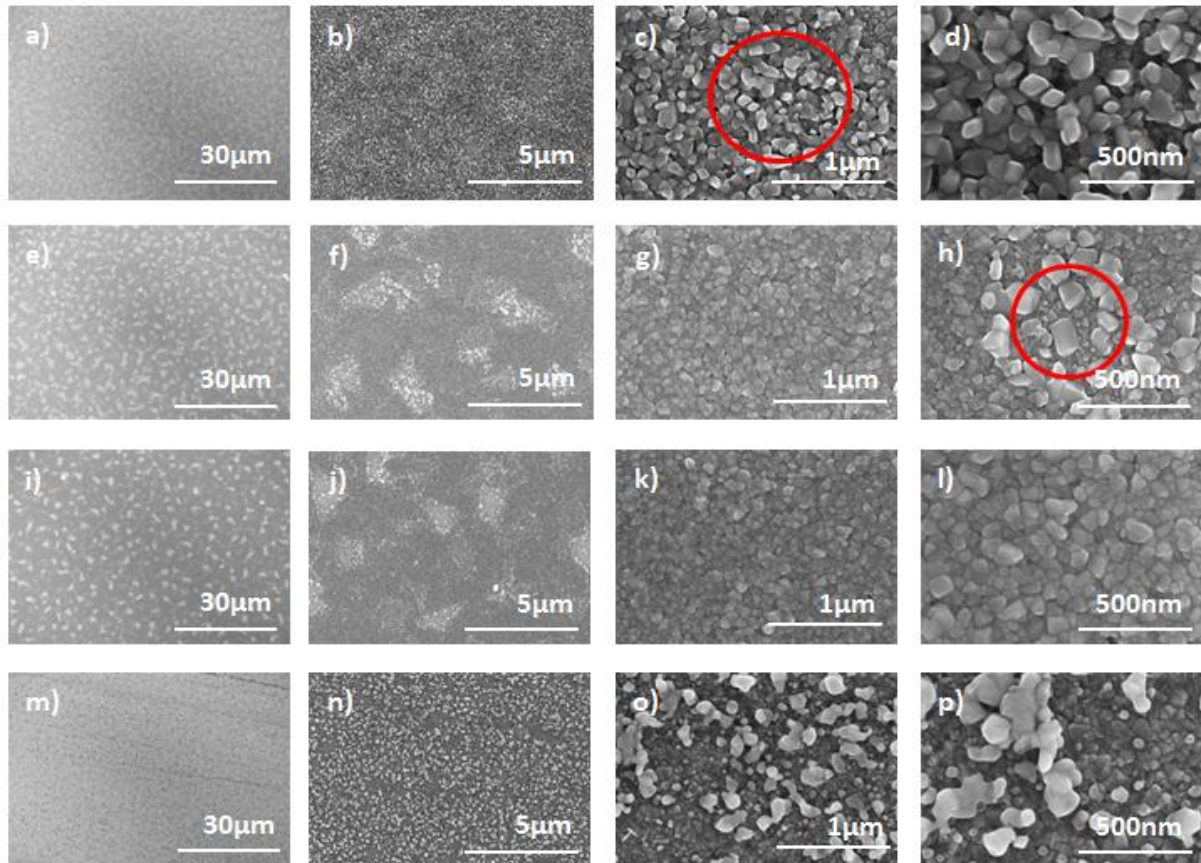


Figure 2.11: Clichés SEM-FEG d'oxyde de cuivre « dense » ayant subi un premier traitement thermique à 360°C pendant 20 min puis a),b),c),d) 20 min à 200°C sous Noxal 4, e),f),g),h) 20 min à 250°C sous Noxal 4, i),j),k),l) 20 min à 275°C sous Noxal 4, et m),n),o),p) 20 min à 300°C sous Noxal 4.

Il serait toutefois apparemment possible d'obtenir Cu_2O via la réduction de CuO par H_2 en diminuant le flux de H_2 [15]. Pourtant, toutes les tentatives effectuées au cours de cette thèse pour réduire CuO en Cu_2O sous Noxal 4 (5% H_2 /95%Ar) ont abouti au même résultat: aucune trace de Cu_2O en DRX malgré la faible quantité de dihydrogène (cf. figure 2.9).

En conclusion, de nombreuses expériences ont été effectuées pour obtenir Cu_2O par cette voie de synthèse, en diminuant autant que possible le flux d'hydrogène, sans succès ; c'est pourquoi nous avons changé d'approche.

A présent, après avoir réduit CuO en Cu , on va tenter d'obtenir Cu_2O par un traitement thermique rapide sous air.

Idée 2 : traitement réducteur de l'oxyde de cuivre (II) puis traitement oxydant du cuivre métal

L'idée ensuite est donc, après avoir effectué un traitement réducteur de CuO en Cu , d'oxyder le cuivre métal en Cu_2O à une température inférieure à 360°C.

D'après les diffractogrammes obtenus après les différents traitements thermiques (figure 2.12), on remarque rapidement que les pics de diffraction évoluent en fonction des

traitements subis par l'échantillon. On va donc décomposer les différentes étapes en faisant un zoom sur les zones d'angles de Bragg où l'évolution des pics de diffraction est intéressante.

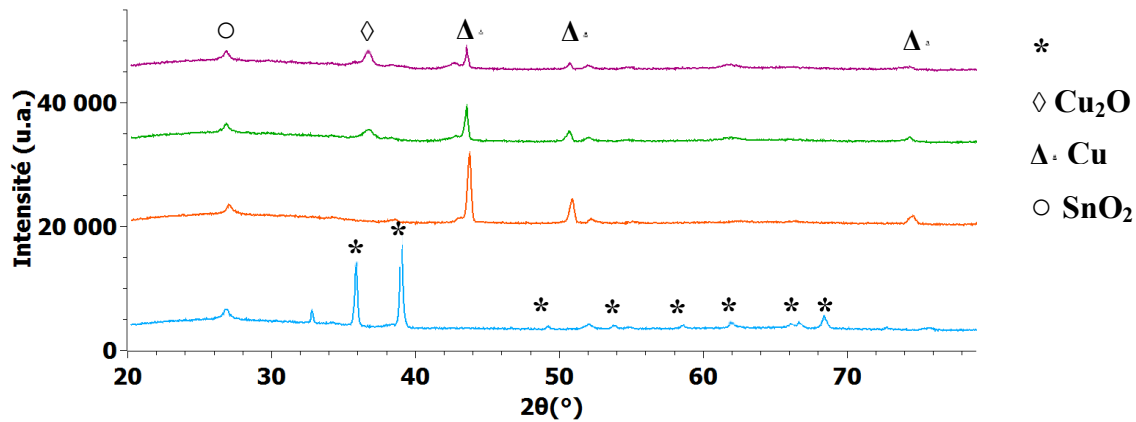


Figure 2.12: Diffractogrammes d'oxyde de cuivre après avoir subi différents traitements thermiques : 20 min à 450°C sous air (en bleu), 20 min à 450°C sous air + 20 min à 400°C sous Noxal (en orange), 20 min à 450°C sous air + 20 min à 400°C sous Noxal + 5 min à 300°C sous air (en vert) et 20 min à 450°C sous air + 20 min à 400°C sous Noxal + deux fois 5 min à 300°C sous air (en violet).

1^{ère} étape : On réduit le CuO en cuivre métal sous Noxal 4 à 400°C

Comme on peut le voir sur la figure suivante 2.13, les pics de diffraction de CuO ont disparu et les pics de diffraction de Cu apparaissent. C'est ce qu'on a observé précédemment lors de la première voie de synthèse par réduction du CuO. Il n'y a pas formation de Cu₂O.

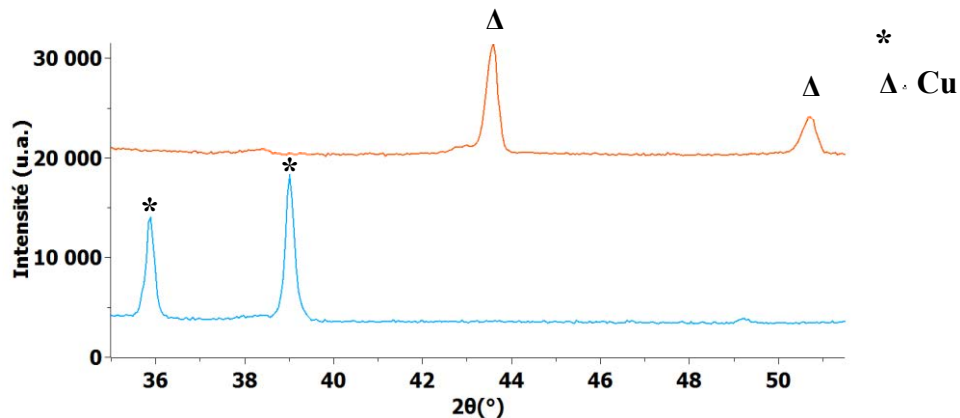


Figure 2.13: Zoom sur les diffractogrammes de l'oxyde de cuivre avant et après traitement thermique réducteur sous Noxal 4 : 20 min à 450°C sous air (en bleu) et 20 min à 450°C sous air + 20 min à 400°C sous Noxal (en orange) avec $2\theta \in [35^\circ; 51.5^\circ]$.

2^{ème} étape : On effectue un traitement thermique du cuivre métal obtenu sous air à 300°C pendant 5 min.

Sur la figure 2.14, les pics de diffraction du cuivre métal diminuent tandis que le pic de diffraction principal de Cu_2O apparait. Ainsi, le cuivre métal s'est oxydé en oxyde de cuivre (I). De plus, il n'y a aucun pic de diffraction caractéristique de CuO sur le diffractogramme. On a donc finalement réussi à obtenir Cu_2O et il y a coexistence de deux phases : Cu_2O et Cu .

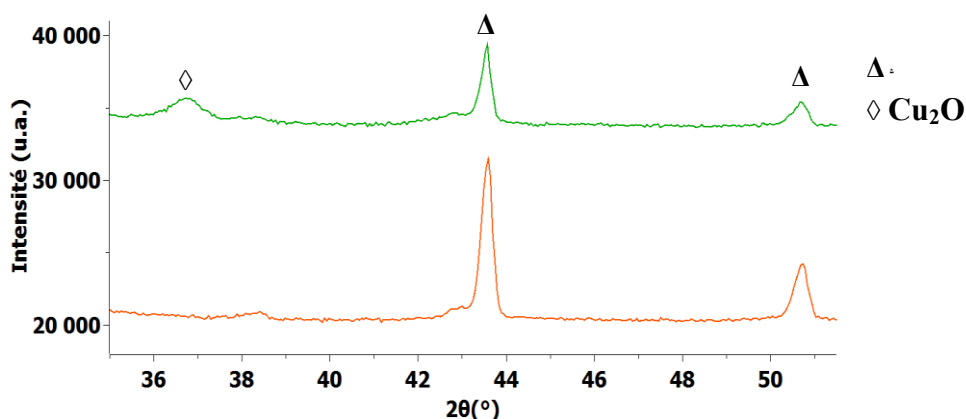


Figure 2.14: Zoom sur les diffractogrammes de l'oxyde de cuivre avant et après un premier traitement thermique sous air : 20 min à 450°C sous air + 20 min à 400°C sous Noxal (en orange), 20 min à 450°C sous air + 20 min à 400°C sous Noxal + 5 min à 300°C sous air (en vert), avec $2\theta \in [35^\circ; 51.5^\circ]$.

3^{ème} étape : On effectue un second traitement thermique sous air pendant 5 min à 300°C.

Pour tenter d'obtenir le Cu_2O seul, un second traitement thermique sous air pendant 5 min est effectué. Les pics de diffraction du cuivre métal diminuent encore (cf. figure 2.15), le pic principal de diffraction de Cu_2O augmente mais celui de CuO apparait. Ainsi, le cuivre métal continue de s'oxyder en Cu_2O mais à présent également en CuO .

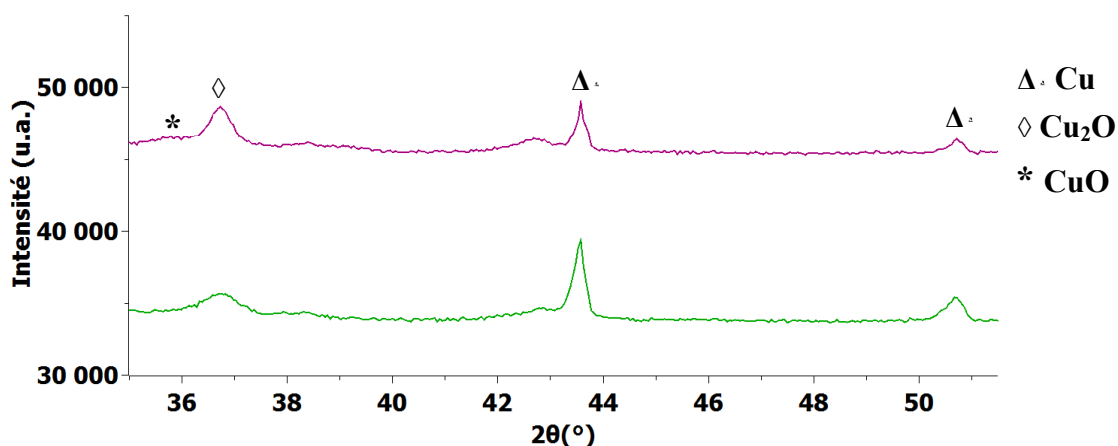
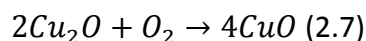
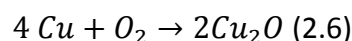


Figure 2.15: Zoom sur les diffractogrammes de l'oxyde de cuivre avant et après un second traitement thermique sous air : 20 min à 400°C sous Noxal + 5 min à 300°C sous air (en vert) et 20 min à 450°C sous air + 20 min à 400°C sous Noxal + deux fois 5 min à 300°C sous air (en violet), avec $2\theta \in [35^\circ; 51.5^\circ]$.

On obtient alors une électrode avec co-existence des trois phases : Cu, Cu₂O et CuO. Il est donc impossible par cette méthode d'obtenir de l'oxyde de cuivre (I) seul. En effet, lors de l'oxydation thermique du cuivre métal, bien que Cu₂O soit formé en premier à l'interface entre le cuivre et l'air, CuO est formé sur le haut de la couche de Cu₂O, selon les réactions suivantes [16] :



La transformation de Cu en Cu₂O est plus facile que Cu en CuO car ils ont des structures cristallines cubiques similaires, tandis que CuO a une structure monoclinique.

Comme on peut le voir sur la figure 2.16, les atomes de cuivre diffusent vers l'extérieur (plus rapidement que les atomes d'oxygène qui diffusent vers l'intérieur de la couche), ils passent à travers la couche de Cu₂O et réagissent avec l'oxygène ambiant, formant ainsi CuO à la surface.

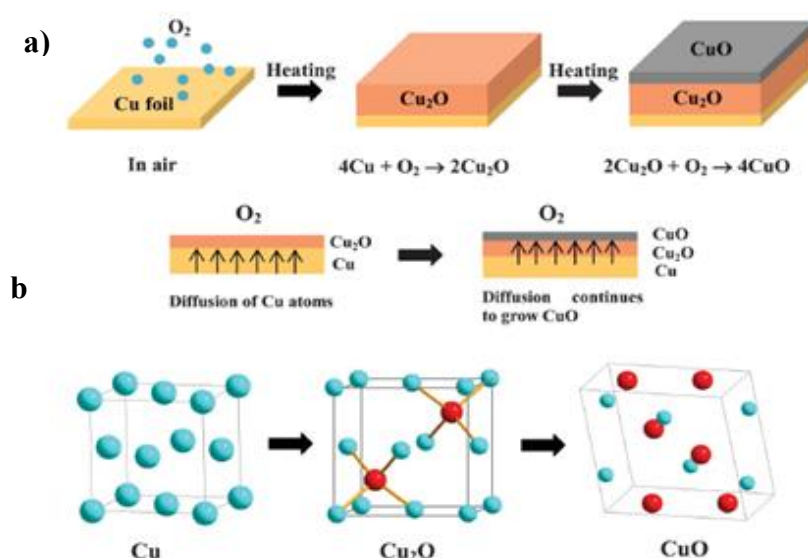


Figure 2.16: a) Mécanisme de croissance des oxydes de cuivre. b) Comparaison de la structure cubique faces centrées du cuivre, de la structure cubique de Cu₂O de la structure monoclinique de CuO. Les atomes d'oxygène doivent être positionnés dans les sites tétraédriques de la structure de Cu pour pouvoir former Cu₂O [16].

Visuellement, la couche ayant subi les différents traitements thermiques (réducteurs et oxydants) a changé par rapport à l'électrode initiale de couleur de gris foncé à orange et n'est pas homogène. Cette inhomogénéité peut s'expliquer en regardant les clichés MEB de la figure 2.17 et d'après les explications de la partie précédente. En effet, la réduction de CuO en Cu s'effectue de manière inhomogène, formant des agrégats sur toute la surface de l'électrode de façon aléatoire. Ainsi, en oxydant le cuivre métal, ces zones d'inhomogénéité sont toujours présentes, c'est pourquoi la couche de matière ne recouvre pas toute la surface du substrat.

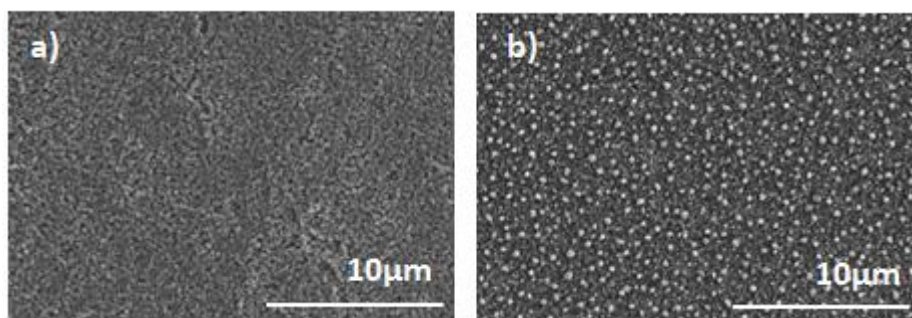


Figure 2.17: Clichés MEB de CuO 1,5M après a) traitement thermique sous air ; b) traitement thermique sous Noxal (95%Ar, 5% H₂).

En conclusion, nous ne sommes pas parvenus à synthétiser une électrode de Cu₂O par voie sol-gel à partir du chlorure de cuivre (II) comme précurseur.

2.1.3 CuO : matériau comme photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau?

L'étude de la synthèse par voie sol-gel devait initialement porter sur la formation de Cu₂O. Cependant, comme nous venons de le voir, l'obtention de Cu₂O n'est pas évidente selon le protocole que nous avons choisi. Cela nous a donc amenés à nous intéresser à un autre oxyde de cuivre : CuO.

CuO est facile à synthétiser par voie sol-gel couplée au dip-coating. Il possède un gap direct d'environ 1,5 eV, ce qui permet d'absorber une grande partie des photons du visible. D'autre part, il exhibe un photocourant proche de -1 mA/cm² à 0V vs RHE et pH=8 (1M tampon phosphate), sans co-catalyseur pour une épaisseur d'environ 500 nm.

La question qui réside encore est : CuO peut-il potentiellement être utilisé seul en tant que photocathode dans le cadre de la photoélectrolyse de l'eau ?

La réponse n'est pas si évidente, puisque selon les publications, les réponses divergent. En effet, le débat repose sur la position du bas de la bande de conduction de CuO. Si celle-ci est énergétiquement supérieure à l'énergie nécessaire pour réduire les protons, CuO pourra faire office de photocathode, sinon non. Le seul moyen de le vérifier est d'effectuer le tracé de la courbe de Mott-Schottky.

Pour cela, on va mesurer la capacité du système en fonction du potentiel. Puis, on va tracer la courbe 1/C² (F⁻²) en fonction du potentiel, à une fréquence fixée (1 kHz) [27]. Cette courbe suit l'équation :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (2.8)$$

Avec C la capacité de la charge d'espace du semiconducteur, q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité dans le vide, ϵ la permittivité relative du semiconducteur, soit $\epsilon = 10,26$ pour CuO [25], V le potentiel appliqué, T la température (293K) et k la constante de Boltzmann.

Cette mesure apporte plusieurs informations sur le matériau. Tout d'abord, le signe de la pente de la courbe indique si le matériau est un semiconducteur de type n (>0) ou de type p (<0). Dans le cas de CuO, les courbes de la figure 2.18 confirment qu'il s'agit bien d'un semiconducteur de type p car le signe de la pente est négatif.

Puis, l'extrapolation de la partie linéaire $1/C^2 = 0$ permet de connaître la valeur du potentiel de bandes plates (V_{BP}), à kT/q près (25 mV à 293K). Sachant que CuO est un semiconducteur de type p, son niveau de Fermi est probablement proche en énergie du haut de la bande de valence. Ainsi, en connaissant le potentiel de bandes plates et sachant que la largeur de sa bande interdite est d'environ 1,5 eV, on pourra en déduire la position en énergie du bas de sa bande de conduction. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de Mott-Schottky sur la figure 2.18 indique que $V_{BP} = 1,02 \text{ V}$ vs RHE. Ainsi, le bas de la bande de conduction se situe à environ -0,5 V vs RHE, soit un potentiel négatif par rapport au potentiel de réduction des protons (0V vs RHE). On en conclut donc qu'il est possible d'utiliser CuO comme photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau.

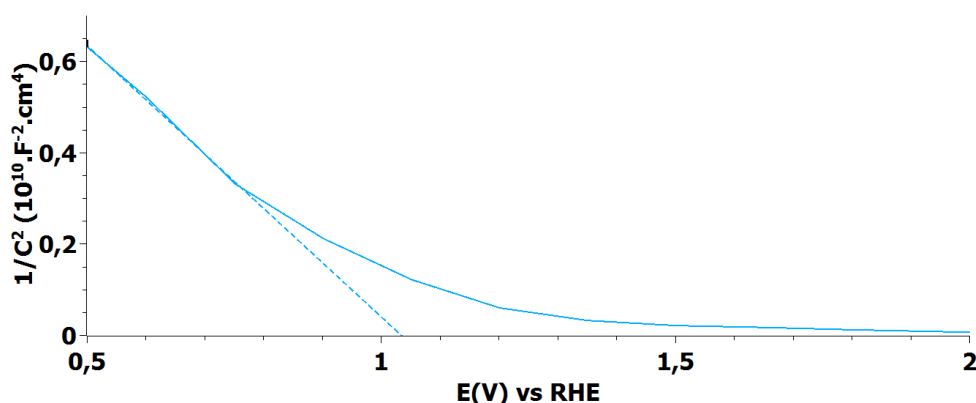


Figure 2.18: Courbe Mott-Schottky de CuO, « dense » 1,5 M, à $f=1 \text{ kHz}$, à $\text{pH}=6$.

En outre, le tracé des courbes de Mott-Schottky permet d'avoir accès à une autre information : la quantité de dopants de type accepteur (N_A), via la pente de l'extrapolation linéaire $1/C^2=0$. La quantité de dopants est donc de $N_A = 8,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est similaire à celles rencontrées dans la littérature pour CuO [10].

Enfin, en fonction du pH, on observe un décalage du potentiel de bandes plates (cf. figure 2.19). On retrouve approximativement une relation linéaire entre le pH et V_{BP} , d'environ -50 mV/pH, ce qui, aux incertitudes expérimentales près, correspond bien à l'équation de Nernst (-59 mV/pH). On en déduit que la position des bandes en potentiel par rapport au potentiel de réduction des protons reste inchangée en fonction du pH.

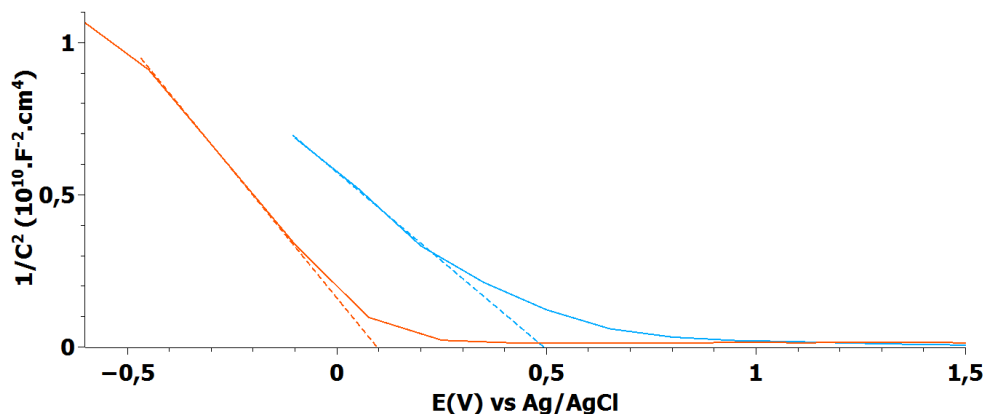


Figure 2.19: Courbe Mott-Schottky de l'oxyde de cuivre(II) 1,5 M « dense », à $f = 1\text{kHz}$, à $\text{pH}=6$ (1M Na_2SO_4 , en bleu) et $\text{pH}=14$ (1M NaOH , en orange).

Cette étude nous a permis d'identifier CuO comme un matériau pouvant faire office de photocathode dans le cadre de la photoélectrolyse de l'eau. Nous allons donc continuer à étudier quelques propriétés de ce matériau en faisant varier certains paramètres de synthèse.

2.1.4 Influence des conditions de préparation de la solution

Nous souhaitons à présent connaître l'influence de l'épaisseur de l'électrode sur les propriétés optiques d'une part, et de la mésoporosité d'autre part. En effet, l'objectif est de maximiser l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, siège de la réaction de réduction des protons en dihydrogène.

a) Concentration du sol

Dans un premier temps, on étudie l'effet de la concentration du sol sur les propriétés optiques de CuO . Celle-ci influe sur l'épaisseur de la couche déposée. Plus on augmente la concentration en précurseur dans le sol, plus l'épaisseur des couches déposées augmentent. En effet, si on reprend l'équation de Landau-Levich (cf. Annexe A.1.3), en augmentant la concentration du sol, on augmente la viscosité et donc l'épaisseur. Il a été démontré qu'il existait une loi linéaire entre l'épaisseur d'une couche déposée par dip-coating et la concentration de la solution en précurseur [17].

L'épaisseur des électrodes de CuO est mesurée par microscopie électronique à balayage. D'après les clichés SEM-FEG des couches obtenues à partir de solution à 0,3 M et 1,5 M en concentration de précurseur (figure 2.20), on obtient une épaisseur totale d'environ 100 nm et 500-550 nm respectivement pour cinq couches. On retrouve bien une relation de proportionnalité entre concentration et épaisseur de couche totale.

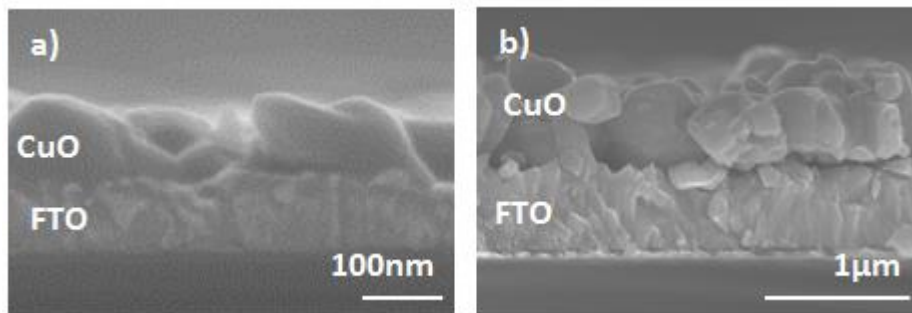


Figure 2.20 : Clichés SEM-FEG en tranche de l'oxyde de cuivre dense
a) 0,3 M, b) 1,5 M.

De plus, l'analyse de la surface des électrodes révèle que la taille des particules augmente de 100 nm à 300 nm environ avec l'augmentation de la concentration comme on peut le voir sur la figure 2.21.

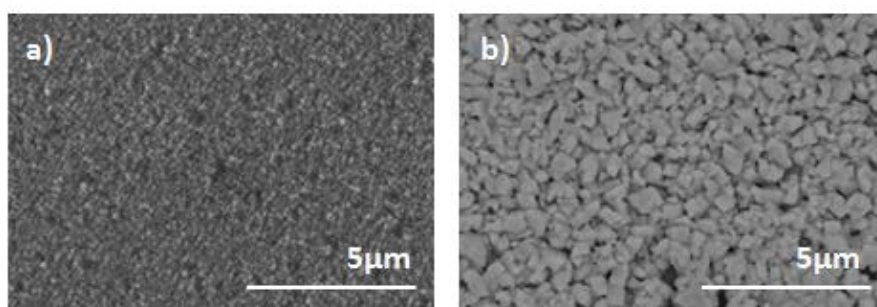


Figure 2.21 : Clichés MEB de CuO « dense » calciné 20min à 400°C
a) $C = 0.3 \text{ M}$: b) $C = 1.5 \text{ M}$.

L'impact de l'augmentation de l'épaisseur des électrodes et de la taille des grains sur les propriétés optiques de CuO est évalué par des mesures d'absorbance. Les spectres d'absorbance de la figure 2.22 montrent une bonne absorption de la lumière dans le visible et surtout une nette augmentation de l'absorption de la lumière lorsqu'on augmente la concentration en précurseur de 0,3 M à 1,5 M. Ce résultat est dû en partie à l'augmentation de l'épaisseur des couches comme on vient de le voir sur la figure 2.20, qui est près de cinq fois plus importante, mais également à la différence de la taille des grains. En effet, bien que ce soit le « même matériau », le coefficient d'absorption n'est pas identique pour les deux échantillons. Il est plus élevé de 9 à 37% selon la longueur d'onde pour l'électrode dont la concentration en précurseur est la plus élevée, et qui présente une taille de grains plus importante. De plus, la longueur de pénétration des photons au sein de chaque matériau varie entre 120 nm et près de 400 nm environ en fonction de la longueur d'onde. Ainsi, l'épaisseur de l'électrode composée de cinq couches de CuO obtenues à partir d'une solution de précurseur à 0,3 M n'est pas suffisamment importante pour absorber tous les photons incidents lors des mesures d'absorbance. Il est donc préférable, en termes de coefficient d'absorption et d'épaisseur d'électrode, de synthétiser des électrodes de cinq couches de CuO à partir d'une concentration en précurseur égale à 1,5 M.

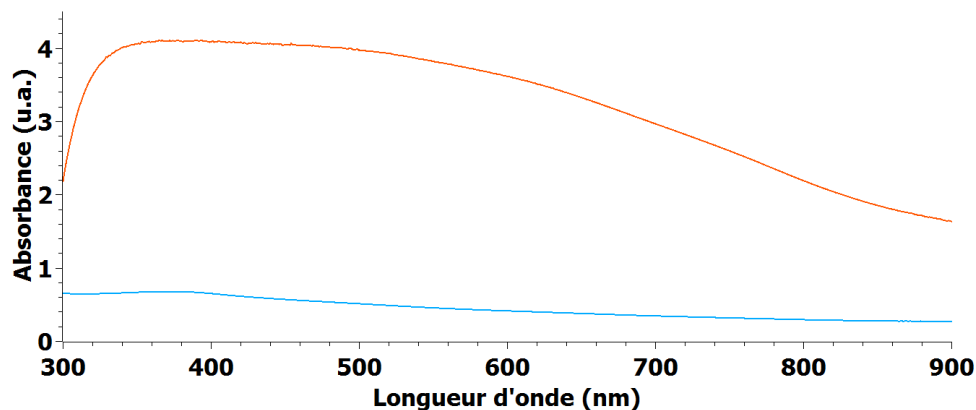


Figure 2.22 : Spectres d'absorbance de CuO « dense » à 0,3 M (en bleu) et 1,5 M (en orange).

b) Influence de la mésoporosité

Nous avons souhaité étudier l'influence de la nanostructuration via l'ajout d'un copolymère à blocs au sein du sol. En effet, l'intérêt de la nanostructuration est d'augmenter la surface spécifique, soit la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte, et ainsi améliorer le photocourant. Le but est d'obtenir le ratio surface sur volume le plus élevé possible car le matériau en volume va absorber la lumière, générer des paires électrons-trous, puis les électrons doivent atteindre rapidement la surface avant de recombiner. Pour cela, il faut minimiser le trajet à parcourir entre le site de génération de la paire électron/trou et le site de réaction surfacique avec les protons.

- Auto-assemblage induit par évaporation

Théoriquement l'ajout d'un copolymère à blocs avec une partie hydrophile, le poly(oxyde d'éthylène) et une partie hydrophobe, le polyisobutylène permet de créer de la porosité au sein de l'électrode comme on peut le voir sur le schéma de synthèse ci-dessous (figure 2.23), grâce à l'auto-assemblage induit par évaporation (E.I.S.A. : Evaporation-Induced Self-Assembly en anglais) [18] [19].

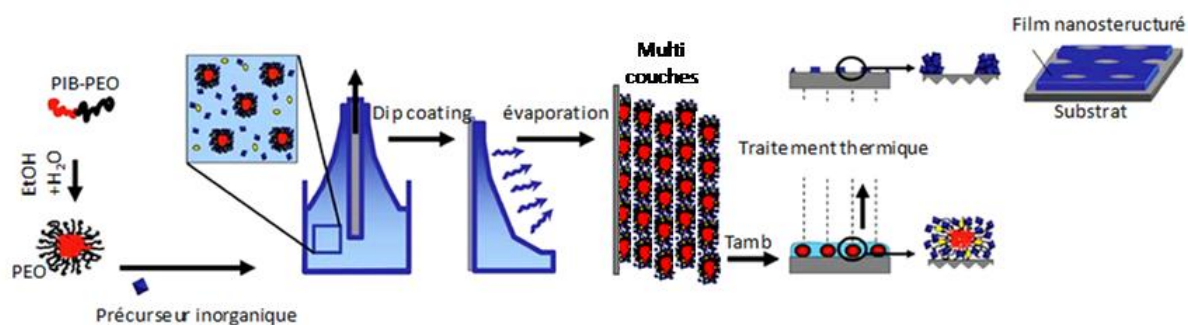


Figure 2.23 : Représentation schématique du protocole de synthèse de couches minces nanostructurées [20][21].

L'auto-assemblage est une organisation spontanée via des interactions non-covalentes (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, etc.) à partir d'une solution composée d'un précurseur inorganique ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans notre cas) et d'un tensioactif (PIB-b-PEO), l'agent structurant, dans un mélange de solvant eau/alcool.

Lors du dépôt de la solution sur un substrat par dip-coating, la phase volatile, l'alcool, s'évapore, concentrant alors le dépôt en espèces non volatiles (et en eau), soit les espèces cuivrées et le copolymère à blocs. Ainsi, la concentration en tensioactifs augmente jusqu'à atteindre la concentration micellaire critique (si celle-ci n'avait pas déjà été atteinte au sein du sol). Les micelles formées s'auto-assemblent avec les oligomères des espèces inorganiques et il y a une polycondensation du réseau.

En effet, dans notre cas, la partie polyisobutylène hydrophobe sera au centre de la micelle, tandis que la partie hydrophile, le poly(oxyde d'éthylène), sera en contact avec l'extérieur. Ainsi, l'oxyde de cuivre se condense autour des micelles, formant le réseau final, mésostructuré. La taille des pores dépend principalement du groupement hydrophobe du tensioactif tandis que la taille des murs dépend majoritairement de la longueur des chaînes hydrophiles [22]. Ainsi, le matériau condense et après traitement thermique à une température supérieure à 300°C, le matériau commence à cristalliser et le copolymère organique se décompose permettant ainsi de créer une mésoporosité (cf. figure 2.24).

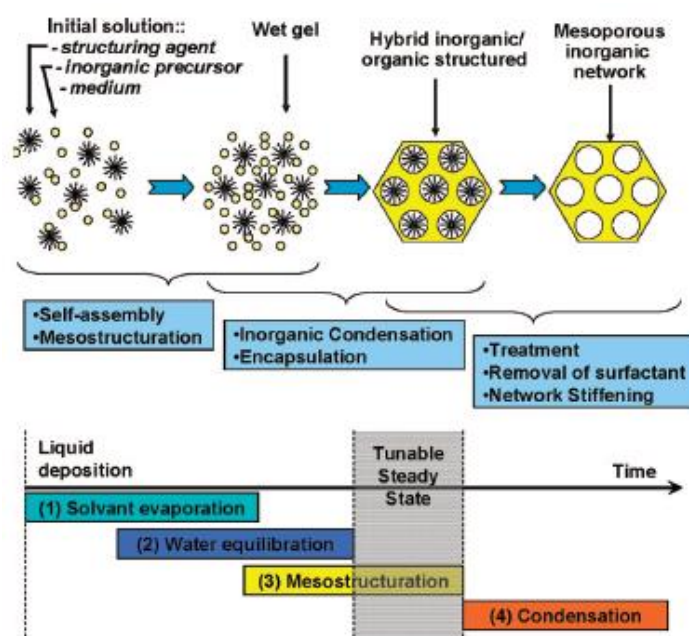


Figure 2.24: Description schématique de l'approche par masque combinée avec les différentes étapes du procédé d'auto-assemblage induit par évaporation lors de la formation de film par dip-coating par exemple [19].

On va analyser les différences structurales de l'oxyde de cuivre (II) « dense » et « mésoporeux » par diffraction des rayons X dans un premier temps puis par microscopie électronique à balayage.

Sur la figure 2.25, on peut observer les diffractogrammes de l'oxyde de cuivre (II), calciné à 450°C. Sachant que l'ajout d'un copolymère à blocs au sein du sol ne modifie que la

mésosstructure et non la nature du matériau, les diffractogrammes sont similaires. On retrouve bien les deux pics de diffraction caractéristiques de CuO indiqués par un astérisque.

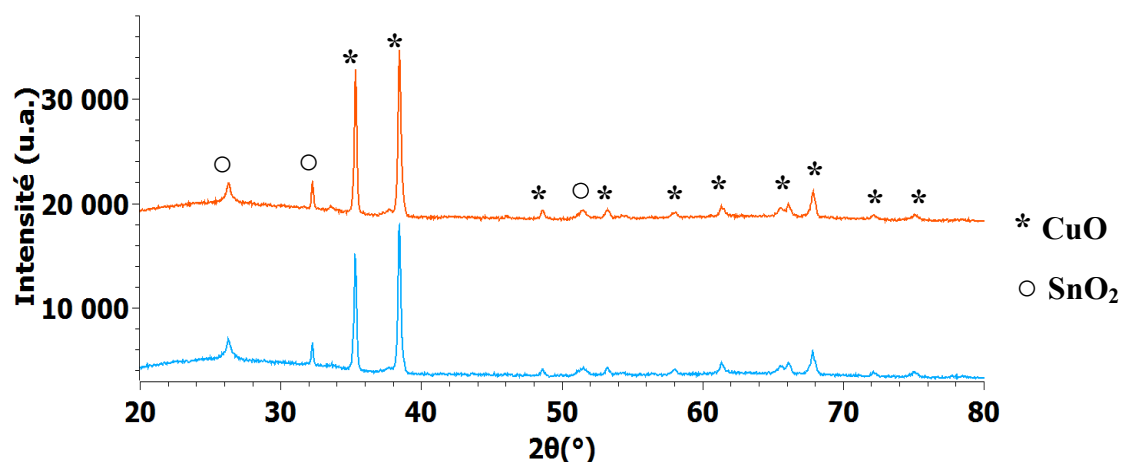


Figure 2.25: Diffractogrammes d'oxyde de cuivre (CuO) « dense » (en bleu) et « mésoporeux » (en orange).

En revanche, sur les clichés SEM-FEG de la figure 2.26, les couches « mésoporeuses » semblent à première vue ne pas présenter de porosité régulière mais plutôt une structure aérée, qui ne recouvrent pas toute la surface du substrat malgré les cinq couches déposées. Cela est peut-être dû au fait que la cristallisation de l'oxyde de cuivre et la décomposition du copolymère à blocs ont lieu simultanément, détruisant ainsi l'organisation correspondant à l'assemblage du copolymère. En outre, la cristallisation par nucléation et croissance pourrait expliquer le fait qu'on obtienne des particules qui n'ont pas agglomérées, ne formant pas un film continu dans le cas de l'électrode dense. Pour l'électrode « mésoporeuse », la présence du copolymère à blocs, qui a formé des murs inorganiques, pourrait justifier un nombre de nucléi plus faible (puisque la phase inorganique ne recouvre pas toute la surface) [23], ainsi la croissance des cristaux est plus localisée que pour l'électrode dense et dans les mêmes conditions de calcination, la croissance des particules sera donc plus importante. En effet, la taille des particules est en moyenne d'environ 250 nm pour les échantillons « mésoporeux » et d'environ 120 nm pour les échantillons « denses ».

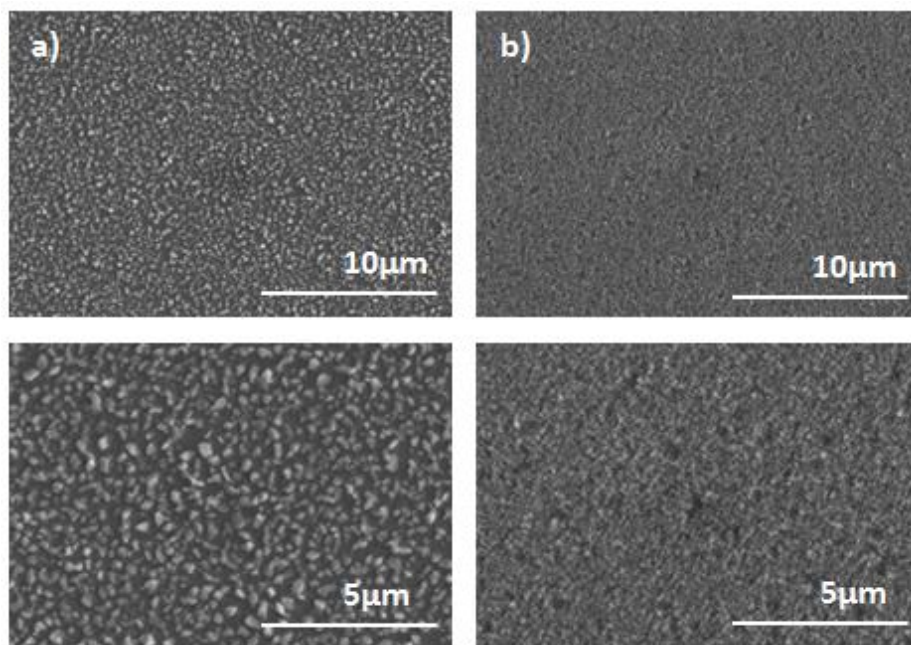


Figure 2.26 : Clichés MEB de CuO 0,3 M, 20 min à 400°C, par colonne : a) « mésoporeux », b) « dense ».

Les propriétés optiques des électrodes « dense » et « mésoporeuse » sont analysées grâce à des mesures d'absorbance en UV-visible. Les spectres d'absorbance de la figure 2.27 montrent que l'échantillon « dense » absorbe davantage que l'échantillon « mésoporeux » jusqu'à 540 nm environ, longueur d'onde à partir de laquelle l'absorbance des deux échantillons est similaire.

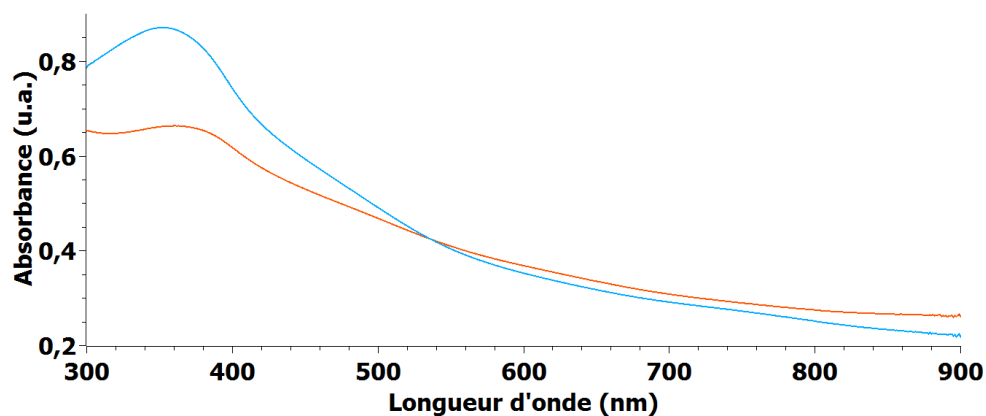


Figure 2.27: Absorbance de CuO 0,3 M « dense » (en bleu) et « mésoporeux » (en orange).

Cela n'est pas dû à une épaisseur plus importante de l'échantillon dense car d'après les clichés SEM-FEG de la figure 2.28, les épaisseurs des échantillons dense et mésoporeux sont sensiblement identiques, d'environ 100 nm. En revanche, sachant que la couche d'oxyde de cuivre ne recouvre pas toute la surface de l'échantillon mésoporeux, la différence d'absorbance pourrait être due à une différence de quantité de matière et de taille de grains.

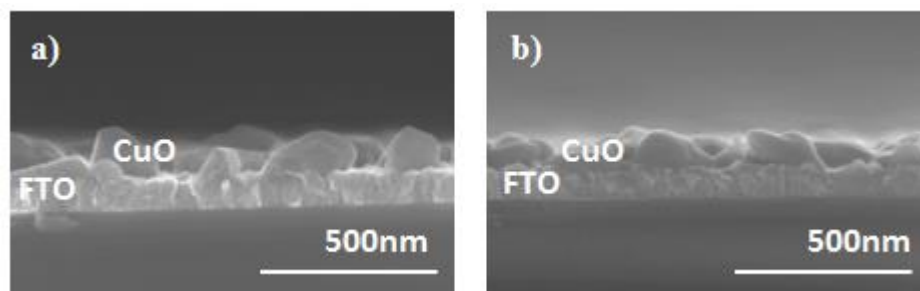


Figure 2.28: Clichés SEM-FEG en tranches de CuO 0,3 M, 20 min à 400°C
a) « mésoporeux », b) « dense ».

Les propriétés électrochimiques des échantillons d'oxyde de cuivre sont évaluées dans un premier temps par la mesure du courant en fonction de la tension, dans l'obscurité et sous éclairage. La différence de densité de courant obtenue dans le noir et sous illumination permet de connaître le photocourant car la densité de courant obtenue sous illumination est la somme de la densité de courant dans le noir et du photocourant. On effectue ces tests dans un électrolyte à base de sulfate de sodium 1M, pH = 6.

Sur la figure 2.29, le photocourant obtenu à 0V vs RHE est meilleur dans le cas où l'oxyde de cuivre est « dense » : $-0,9 \text{ mA/cm}^2$ que « mésoporeux » : $-0,7 \text{ mA.cm}^2$. Cette différence peut s'expliquer par une meilleure absorption de la lumière par l'échantillon « dense » comme cela a été montré précédemment.

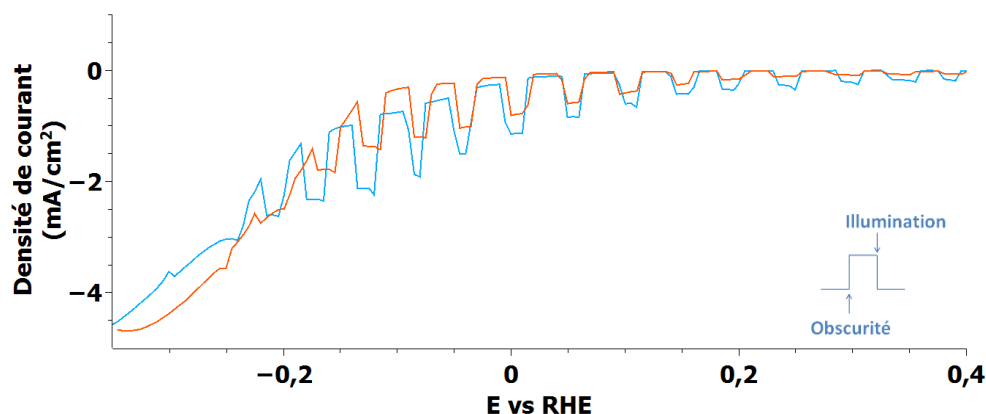


Figure 2.29 : Courbe courant-tension de l'oxyde de cuivre (II) 0,3M « dense » (en bleu) et « mésoporeux » (en orange), 20 min 400°C, pH=6, $v=20 \text{ mV/s}$.

Différents processus physico-chimiques se produisent lorsqu'une électrode est mise en contact avec un électrolyte. L'impédance électrochimique permet de mieux connaître certaines propriétés du système électrode-électrolyte. Ce dernier peut être modélisé par un circuit électrique équivalent, appelée circuit de Randles (cf. figure 2.30).

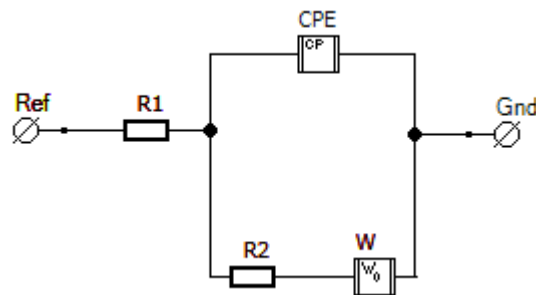


Figure 2.30: Modèle de Randles comme circuit équivalent pour modéliser une réaction ici à l'interface semiconducteur/électrolyte. Les différents éléments du circuit sont définis dans le paragraphe suivant.

Dans la solution, le potentiel n'est pas constant (obtenu par résolution de l'équation de Laplace), il y a donc une variation de potentiel et de courant au sein de l'électrolyte. On appelle donc résistance de l'électrolyte (R_1 sur la figure 2.30), la chute ohmique résultant de cette inhomogénéité en potentiels. De plus, la réduction des protons en dihydrogène est un processus faradique dont la cinétique est limitée en partie par la résistance de transfert de charge (R_2), indépendante de la fréquence, elle n'influe pas sur l'amplitude de la réponse du système. La capacité de double couche à l'interface électrode/électrolyte est représentée par un élément à phase constante (CPE). On a choisi une CPE car la mésostructure de l'électrode induit une distribution de charge non-uniforme et donc un écart à l'idéalité pour la capacité $Z_{CPE} = 1/j\omega C^n$ avec n proche de 1. La cinétique peut être également limitée par la diffusion des espèces. L'impédance de Warburg (W) est connue pour représenter l'impédance de diffusion, prenant en compte la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion [24].

Les mesures d'impédance (figure 2.31) ont été effectuées avec un balayage de 200 kHz à 0,1 Hz, à 0 V vs RHE (pH=6), dans le noir et sous illumination. Le demi-cercle obtenu à hautes fréquences dans le diagramme de Nyquist est caractéristique du processus de transfert de charge et le diamètre de ce demi-cercle est égal à la résistance de transfert de charge. L'allure des courbes obtenues montre bien que sous illumination la résistance de transfert de charge diminue pour l'oxyde de cuivre (II) dense et mésoporeux. Cela est probablement dû à une augmentation de la conductivité électronique sous illumination [25].

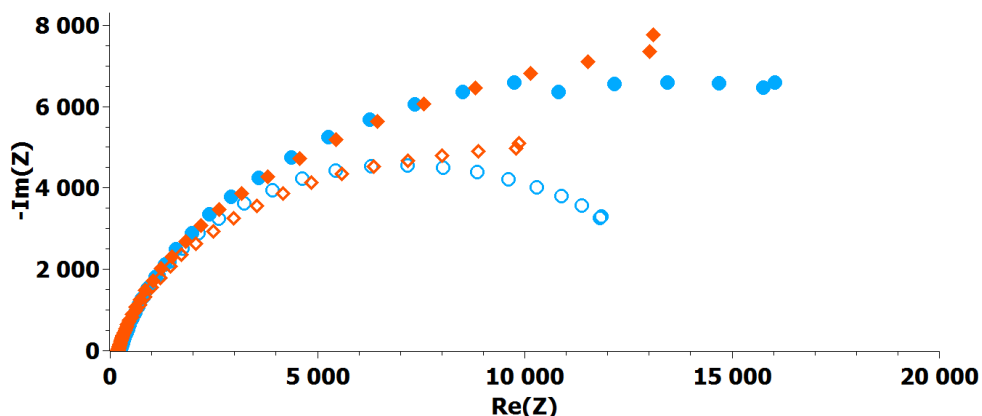


Figure 2.31 : Diagramme de Nyquist de l'oxyde de cuivre(II) « dense » (en bleu) et « mésoporeux » (en orange) 0,3 M, balayage de 200 kHz à 0,1 Hz, à 0 V vs RHE et pH=6. Pour une même couleur/forme, les formes pleines représentent le diagramme d'impédance dans l'obscurité et les formes creuses sous illumination.

Ensuite, en exploitant les courbes issues des diagrammes de Nyquist précédents, on retrouve les valeurs des différents éléments du circuit de Randles, circuit électrique équivalent à l'électrode au contact d'un électrolyte (cf. tableau 2.2) [26]. Ainsi, la résistance de transfert de charge la plus faible est obtenue pour CuO « dense », ce qui pourrait expliquer le meilleur photocourant obtenu précédemment (figure 2.29).

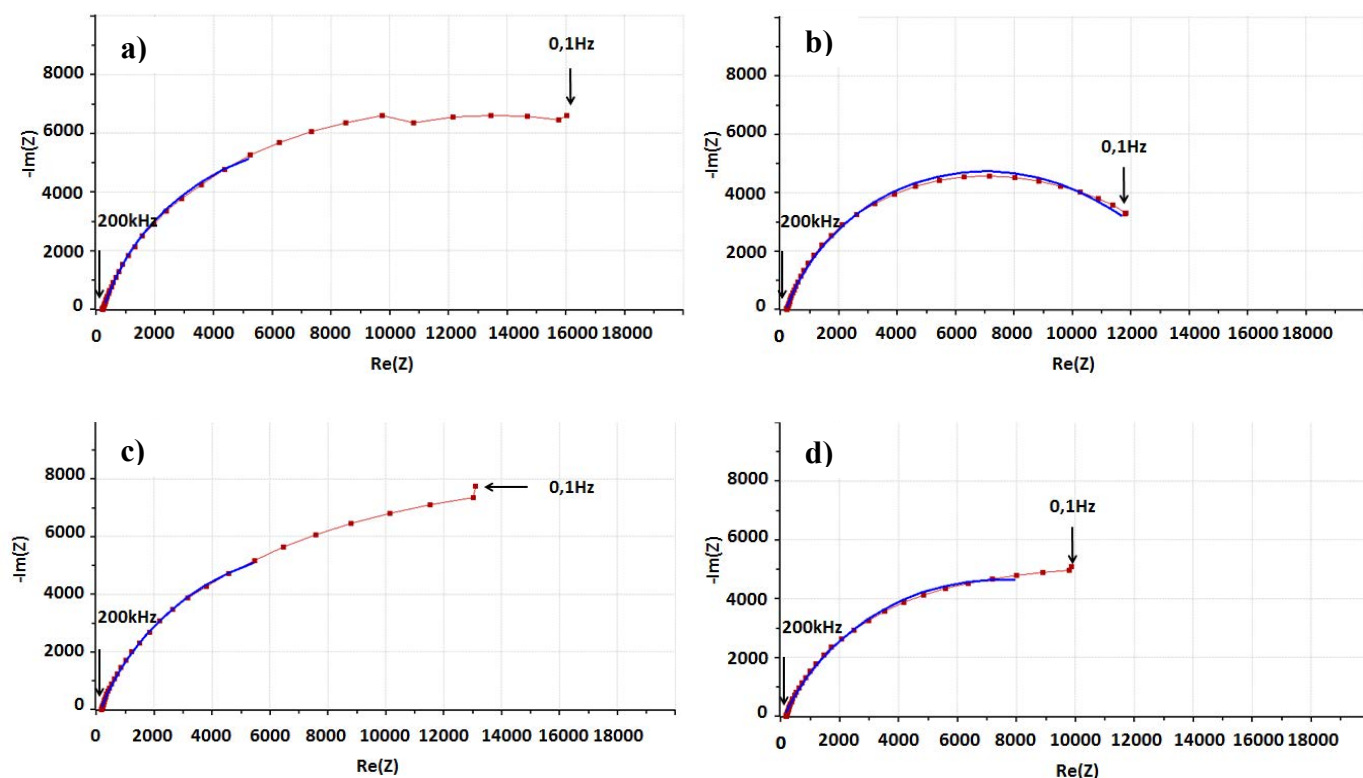


Figure 2.32: Diagrammes de Nyquist (en rouge) de CuO « dense » a) dans l'obscurité, b) sous éclairage et de CuO « mésoporeux » c) dans l'obscurité, d) sous éclairage, à 0V vs RHE, pH=6. Les courbes en bleu représentent les modélisations obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent de Randles (figure 2.30).

Echantillon	$R_{\text{transfert de charge}} \text{ (k}\Omega\text{)}$	
	Dans le noir	Sous illumination
CuO mésoporeux	16,4	14,4
CuO dense	15,1	13,6

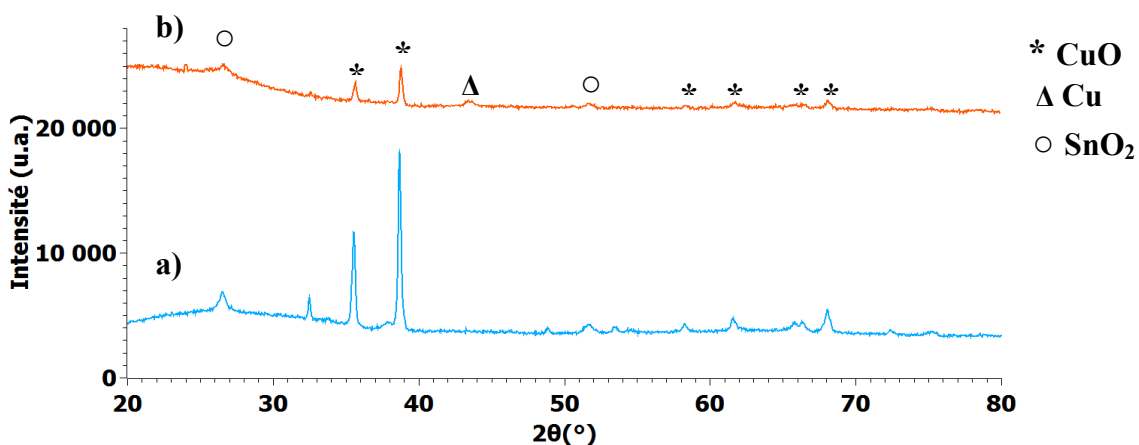
Tableau 2.2 : Données issues des diagrammes de Nyquist après fit de CuO dense et mésoporeux.

En résumé, malgré l'ajout d'un copolymère à blocs au sein du sol initial, aucune mésoporosité régulière, qui aurait permis d'augmenter l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, n'a été observée. Les dépôts obtenus ne recouvrent pas toute la surface du substrat et présentent une taille de particule plus importante que pour les électrodes

A la lumière de ces résultats, nous avons choisi de continuer à étudier uniquement les électrodes (« denses ») synthétisées à partir d'un sol ne contenant pas de copolymère à blocs.

On a démontré que CuO est un matériau qui peut être utilisé comme photocathode pour la réduction des protons. On va maintenant s'intéresser à sa photostabilité au cours du temps.

L'analyse en diffraction des rayons X permet de connaître l'espèce réduite (cf. figure 2.33). La comparaison des diffractogrammes avant et après les tests en électrochimie révèle que les pics de diffraction (-111) et (111) de CuO diminuent en intensité, tandis que les pics de diffraction caractéristiques du cuivre métal apparaissent. En revanche, aucun pic caractéristique de Cu₂O n'est apparu. Ainsi, on peut en conclure que l'oxyde de cuivre(II) s'est réduit directement en cuivre métal.



mesures électrochimiques (en orange).

Sur les clichés SEM-FEG suivants (figure 2.34), nous observons une modification des particules de CuO, elles présentent des trous sur la surface (cf. flèches rouges). Ce type de morphologie post-tests électrochimiques a déjà été observé dans la littérature [28].

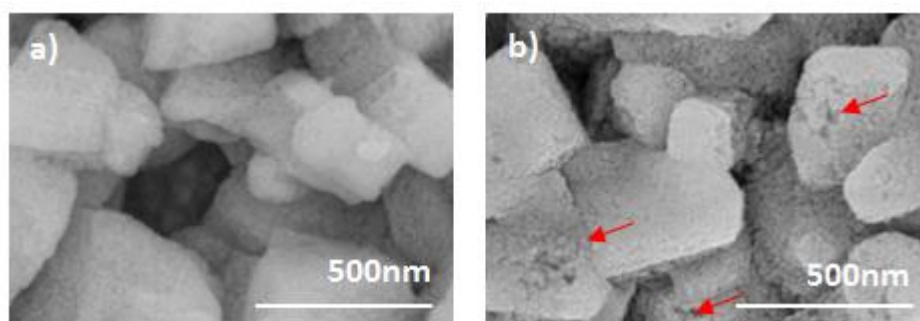


Figure 2.34: Clichés SEM-FEG de CuO 1,5 M dense après tests électrochimiques, 20 min 400°C, a) zone protégée de l'électrolyte, b) zone en contact avec l'électrolyte.

Les échantillons ne sont donc pas stables en solution. Ce résultat était prévisible d'après le diagramme de Pourbaix [29] et la position du potentiel de réduction des oxydes par rapport à celui de la réduction des protons [30].

Cela met en évidence la photocorrosion de l'oxyde de cuivre. Il sera donc nécessaire de protéger les électrodes, ce qui est l'objet du chapitre 4.

2.2 Etude des oxydes de cuivre synthétisés par électro-dépôt /anodization

2.2.1 Synthèse

La seconde voie de synthèse utilisée au cours de cette thèse est l'électro-dépôt de cuivre sur un substrat de verre recouvert de FTO, suivie d'une anodisation du cuivre afin d'obtenir les oxydes de cuivre.

Dans la littérature, la synthèse d'oxyde de cuivre par électro-dépôt a généralement lieu à pH basique, dans le domaine d'existence de Cu_2O afin de l'obtenir directement [31]. Nous avons plutôt choisi d'étudier les deux oxydes de cuivre Cu_2O et CuO simultanément. En effet, la jonction p-p devrait permettre au niveau de Fermi de CuO d'être à une énergie plus élevée, ce qui est favorable à la réduction des protons et de créer un champ électrique à l'interface des deux oxydes qui permet de favoriser la séparation des charges et de limiter les recombinaisons.

Pour effectuer ce dépôt, la surface de FTO doit être réduite, et la couche de cuivre sera tout d'abord déposée puis anodisée à courant modéré afin de former une couche de Cu_2O et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Enfin, elle sera calcinée afin de transformer l'hydroxyde de cuivre en oxyde de cuivre (II) [25].



Figure 2.35: Représentation schématisée des différentes étapes de synthèse.

Ainsi, la synthèse se décompose en quatre étapes :

- 1) **Réduction du FTO** : On utilise une solution de 250 mL avec 0,01 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et 0,1 M de H_2SO_4 . Un courant cathodique est appliqué de -25 mA/cm^2 au FTO dans la première solution pendant 10-20 sec. Les substrats utilisés pour ce type de synthèse sont différents des substrats verre/FTO utilisés lors de la synthèse sol-gel. En effet, cette voie de synthèse nécessite une couche de FTO possédant une plus faible résistivité ($7\text{-}15\Omega$ au lieu de 220Ω).
- 2) **Electro-dépôt**: On prépare une solution acide de sulfate de cuivre à 0,8 M, soit 63,92 g de $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ et 22,5 g de H_2SO_4 complété avec de l'eau distillée pour obtenir un volume total de 500 mL. Le cuivre est électrodéposé sur le substrat à différents potentiels/intensités de courant (avec une contre-électrode en cuivre) puis l'électrode est rincée à l'eau distillée.
- 3) **Anodisation** : On prépare une solution de soude à 1 M, soit 20 g de NaOH dans 500 mL d'eau distillée. Le cuivre électrodéposé est ensuite anodisé à $0,5\text{-}3 \text{ mA/cm}^2$.
- 4) **Calcination** : Sous air entre 20 min et 1h à une température comprise entre 250°C et 450°C .

On obtient alors une électrode multi-couche $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Les échantillons seront désignés par la notation « EA x-y » avec EA pour Electrodeposition-Anodisation et x représente la durée d'électro-dépôt et y la durée d'anodisation.

2.2.2 Traitement réducteur du FTO

On effectue un traitement réducteur du FTO avant l'électro-dépôt du cuivre (figure 2.36), cela permet ainsi au cuivre de mieux adhérer à la surface. Le substrat originellement transparent, se colore en gris après réduction.

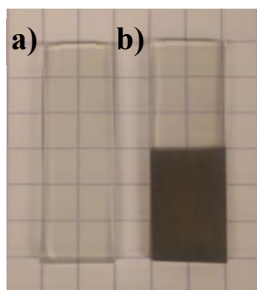


Figure 2.36: Photographie du substrat verre/FTO a) avant et b) après avoir subi un traitement réducteur.

Les surfaces semblent visuellement similaires, cependant en l'absence de ce traitement, la couche de cuivre n'est pas toujours homogène et/ou se décolle du substrat verre/FTO lors du traitement thermique.

Il faut donc décorrélérer les deux effets. Concernant le dépôt, le traitement réducteur pourrait faire office d'étape de nettoyage de la surface, éliminant toute couche éventuelle de passivation. Cependant, lorsqu'un substrat est nettoyé par un plasma d'ion argon, afin d'obtenir le même effet, le dépôt n'est pas toujours homogène. La réduction du FTO ne fait donc pas office de nettoyage du substrat. En revanche, elle pourrait activer la surface du substrat en augmentant la surface active et/ou diminuer la barrière de potentiel du FTO en modifiant chimiquement la composition à sa surface, facilitant ainsi le transfert d'électrons du FTO vers les ions Cu^{2+} . En effet, on remarque que sans traitement réducteur, le dépôt de cuivre ne s'effectue pas de façon homogène mais plutôt selon des sites préférentiels de nucléation.

Plusieurs explications peuvent être envisagées pour expliquer la meilleure adhésion de la couche de cuivre sur le substrat [32] :

- La réduction de la couche de FTO pourrait la rendre plus rugueuse et ainsi améliorer l'accroche mécanique entre la surface rugueuse et les atomes métalliques déposés, et par conséquent l'adhésion de la couche sur le substrat.

Cependant, comme on peut le voir sur les clichés MEB de la figure 2.37, l'état de surface avant et après traitement réducteur est sensiblement le même. Aucun changement mesurable de rugosité de la surface n'est remarqué. Cette explication n'est donc pas valable.

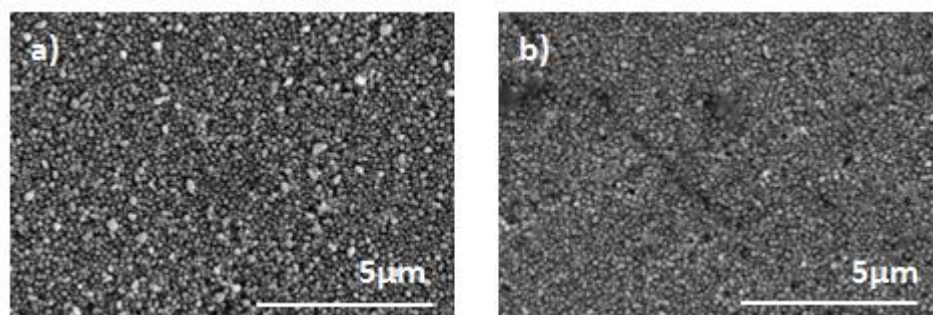


Figure 2.37: Clichés MEB d'un substrat verre/FTO. a) avant traitement réducteur, b) après traitement réducteur.

- Cet effet peut également être expliqué selon le modèle présenté sur la figure 2.38. Sans réduction, les atomes de cuivre électrodéposés sont adsorbés sur la surface via des forces de Van der Waals, ce qui représente des forces faibles. Tandis qu'après réduction de l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), une monocouche de SnO_x est potentiellement formée à la surface, alors les atomes de cuivre pourraient former des liaisons plus fortes avec les atomes d'étain, ce qui contribuerait à l'amélioration de l'adhésion du dépôt sur le substrat.

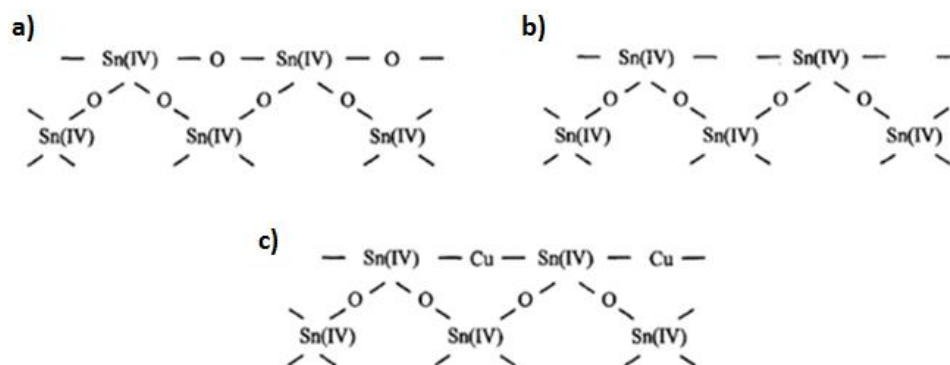


Figure 2.38: Effet proposé de la réduction du FTO sur l'adhésion du dépôt. FTO a) avant réduction, b) après réduction, c) dépôt après réduction du FTO [32].

Sur la figure 2.39, sont tracés les diagrammes de diffraction des rayons X avant et après traitement réducteur. On remarque que de nouveaux pics apparaissent après ce traitement, correspondant à l'étain métal et SnO, ce qui semble corroborer cette hypothèse.

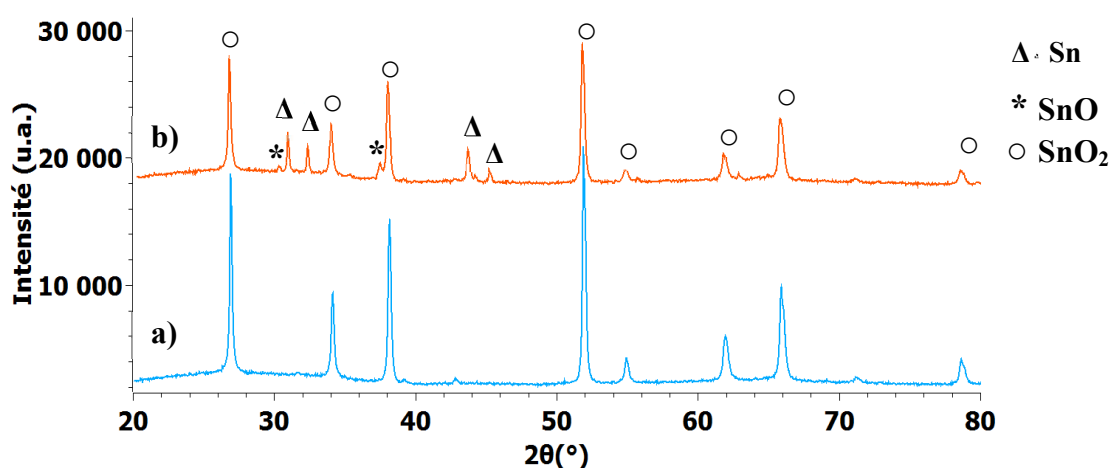


Figure 2.39: Diffractogrammes du substrat de verre recouvert de FTO sur une face a) avant (en bleu) et b) après (en orange) avoir subi un traitement réducteur.

2.2.3 Influence du potentiel d'électro-dépôt

Une fois que le traitement réducteur du FTO a été effectué, le cuivre est électrodéposé sur la surface. Pour cela, différents potentiels d'électro-dépôt ont été testés afin d'observer l'éventuelle influence du potentiel sur les couches de cuivre déposées.

Ainsi, dans un premier temps nous avons fait varier le potentiel d'électro-dépôt du cuivre de -1,6 V vs Ag/AgCl à -1,9 V vs Ag/AgCl. Les chronoampérométries obtenues ont révélé que la densité de courant correspondant à un potentiel donné évoluait beaucoup en fonction des échantillons (de -32 mA/cm² à -220 mA/cm² à -1,7 V vs Ag/AgCl par exemple). Or, d'après la loi de Faraday, l'épaisseur du matériau électrodéposé dépend de la densité de courant. Ainsi, dans un souci de reproductibilité, nous avons choisi d'effectuer plutôt des chronopotentiométries, afin que tous les échantillons synthétisés par cette voie aient la même épaisseur de cuivre déposée. La densité de courant choisie est de -220 mA/cm². C'est celle pour laquelle les couches de cuivre électrodéposées se sont révélées les plus adhérentes au substrat.

Cette densité de courant est relativement élevée en comparaison avec celles citées dans la littérature dans le cadre de l'électro-dépôt du cuivre [25][33][34]. Toutefois, une forte densité de courant favorise la germination des grains plutôt que la croissance. Cela permet de créer une multitude de germes, sur toute la surface du substrat disponible, dont la croissance sera moins importante. C'est un moyen d'augmenter la finesse des grains [35]. Cela est particulièrement important car les protons présents dans le bain électrolytique perturbent la formation de la couche de cuivre. En effet, les protons viennent s'adsorber sur la surface, empêchant ainsi la formation de nucléii de cuivre [36]. Il en résulte que la croissance du cuivre, en présence de protons, est favorisée par rapport à la nucléation, ce qui contribue à l'obtention de tailles de grains plus importantes. Ainsi, une forte densité de courant permet de contrebalancer cet effet car notre but est de synthétiser un matériau avec la plus grande surface spécifique possible afin de maximiser l'interface électrode/électrolyte.

Expérimentalement, l'homogénéité des couches de cuivre électrodéposées est vérifiée par microscopie électronique à balayage. Le cliché MEB de la figure 2.40.b) met en évidence les cristaux de cuivre. Ceux-ci possèdent une structure pyramidale. En outre, des boules de cuivre sont visibles à l'œil nu, et particulièrement, sur les bords des échantillons. Cela est dû à la formation de dihydrogène pendant l'électro-dépôt du cuivre (cf. figure 2.40.a), flèche rouge). En effet, la solution de sulfate de cuivre est acide et la densité de courant suffisamment négative pour réduire les protons. Pendant le dépôt de cuivre, certaines bulles de dihydrogène sont recouvertes de cuivre avant désorption, ce qui crée ce type de géométrie atypique pour le cuivre.

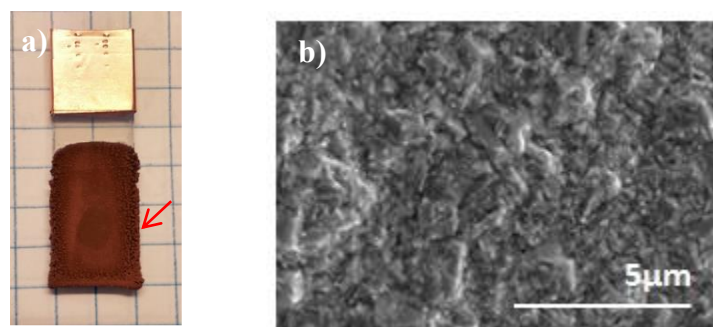


Figure 2.40: a) Photographie d'un échantillon après 20 min d'électro-dépôt à -220 mA/cm^2 , b) Cliché MEB de la surface de la couche de cuivre électrodéposée sur un substrat verre/FTO.

2.2.4 Influence de la durée d'électro-dépôt et d'anodisation

On a choisi de se placer à -220 mA/cm^2 pour l'électro-dépôt du cuivre et dans un premier temps à 3 mA/cm^2 pour l'anodisation. Le choix d'une densité de courant « modérée » pour l'anodisation permet de synthétiser Cu_2O et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ simultanément. En effet, à plus faible densité de courant, seul Cu_2O est formé et pour des intensités plus importantes, on forme seulement $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [25][37]. Après l'étape d'anodisation, les échantillons présentent en surface une couleur bleu, caractéristique de l'hydroxyde de

cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$, puis après calcination, ceux-ci deviennent gris foncé/noirs suite à la transformation en CuO .

- Electro-dépôt à -220 mA/cm^2 & anodisation à 3 mA/cm^2

La diffraction des rayons X nous permet qualitativement de connaître la composition cristalline de nos électrodes. Les pics de diffraction caractéristiques du cuivre métal, mais également des deux oxydes de cuivre, Cu_2O et CuO , sont présents sur les diffractogrammes. Ainsi, la densité de courant d'anodisation choisie a bien permis de former les deux oxydes de cuivre. De plus, les diffractogrammes de la figure 2.41 montrent que l'intensité des pics de diffraction principaux du cuivre métal augmentent avec la durée d'électro-dépôt et que le ratio des intensités des pics de diffraction des oxydes de cuivre par rapport à l'intensité des pics du cuivre métal diminue. Ce résultat est assez logique puisque l'épaisseur de la couche de cuivre métal va augmenter avec la durée d'électro-dépôt. A même durée d'anodisation, les épaisseurs des couches d'oxyde de cuivre seront équivalentes.

En outre, la couche de cuivre déposée présente une orientation privilégiée, selon les plans (111) et (200) [38]. Ces mêmes orientations privilégiées sont observées pour Cu_2O à $2\theta = 36,5^\circ$ (111) et $2\theta = 42,3^\circ$ (200) [39]. Ainsi, les orientations privilégiées du cuivre métal influencent la croissance de Cu_2O [40]. En effet, l'orientation privilégiée de Cu_2O est gouvernée par l'étape de nucléation, qui est liée à l'énergie interfaciale entre Cu_2O et Cu [41]. Enfin, il a été démontré que Cu_2O électrodéposé dont l'orientation privilégiée est (111) possède une plus faible résistivité, ainsi qu'une concentration en charge presque deux fois plus importante que Cu_2O dont l'orientation est majoritairement (100) [42]. Cette orientation privilégiée selon le plan (111) est donc idéale pour nos électrodes.

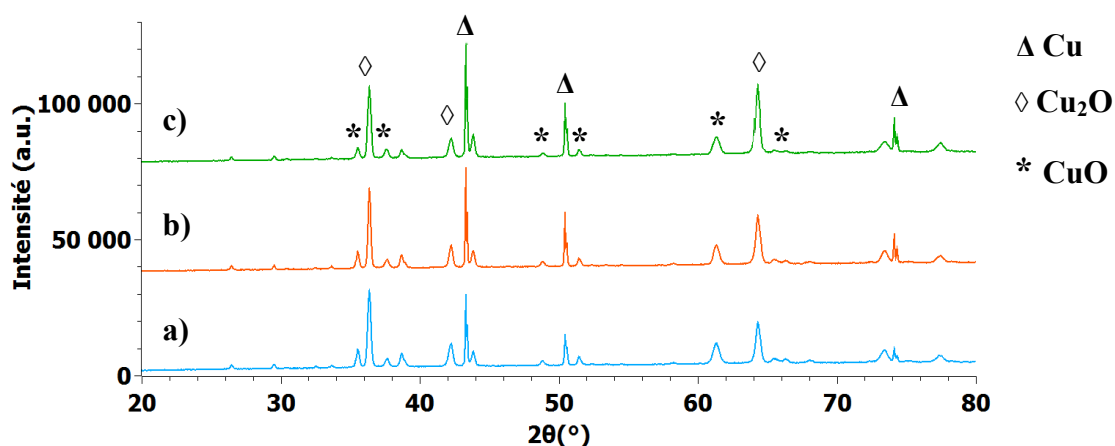


Figure 2.41: Diffractogrammes de Cu/Cu₂/CuO à différentes durées d'électro-dépôt à -220 mA/cm^2 et anodisation pendant 5 min à 3 mA/cm^2 : a) EA 5-5 (en bleu), b) EA 10-5 (en orange) et c) EA 15-5 (en vert).

A partir des diffractogrammes, il est possible de retrouver la taille des cristallites des différents matériaux via l'équation de Debye-Scherrer [7]. Les tableaux suivants présentent les valeurs calculées expérimentalement de la taille des cristallites pour le cuivre métal, Cu_2O et CuO .

Durée d'anodisation	Durée d'électro-dépôt		
	5 min	10 min	15 min
5 min	113	103	107
10 min	115	85	106
15 min	89	120	69

Tableau 2.3 : Valeurs de la taille des cristallites du cuivre métal en fonction des durées d'électro-dépôt et d'anodisation.

Durée d'anodisation	Durée d'électro-dépôt		
	5 min	10 min	15 min
5 min	24	26	24
10 min	25	20	27
15 min	22	22	25

Tableau 2.4 : Valeurs de la taille des cristallites de Cu_2O en fonction des durées d'électro-dépôt et d'anodisation.

Durée d'anodisation	Durée d'électro-dépôt		
	5 min	10 min	15 min
5 min	20	29	20
10 min	35	36	31
15 min	34	28	45

Tableau 2.5 : Valeurs de la taille des cristallites de CuO en fonction des durées d'électro-dépôt et d'anodisation.

Ces résultats mettent en évidence que les durées d'électro-dépôt et d'anodisation ne semblent pas affecter la taille des cristallites du cuivre métal et des oxydes de cuivre. On obtient en moyenne des cristallites de l'ordre de 100 nm pour le cuivre métal, 24 nm pour Cu_2O et 31 nm pour CuO .

Cependant, nous constatons que la méthode de synthèse influe sur la taille des cristallites. Par voie sol-gel, dans la partie précédente, nous avons obtenu une moyenne de 70 nm pour les cristallites de CuO tandis que par électro-dépôt du cuivre et anodisation, la taille est au moins deux fois plus faible. La formation de la couche de CuO par électro-dépôt/anodisation du cuivre dont le mécanisme est en partie expliqué au paragraphe suivant peut expliquer cette différence de taille (qui pourrait être due à de fortes contraintes à l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$).

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de confirmer la présence des deux oxydes de cuivre dans la composition de nos électrodes, ainsi que l'existence d'une orientation privilégiée selon le plan (111) pour le cuivre métal et Cu_2O . A présent, nous allons analyser la surface des électrodes par microscopie électronique à balayage.

Les clichés MEB des électrodes synthétisées avec différentes durées d'électro-dépôt et d'anodisation sont représentés à différents grossissements sur les figures 2.42 et 2.43.

La surface présente une structure particulière composée d'un fond continu avec des boules réparties de façon irrégulière. Ces boules sont elles-mêmes singulières puisqu'elles présentent des aiguilles sur toute leur surface. Les différentes durées d'électro-dépôt et d'anodisation du cuivre ne modifient apparemment pas la surface des électrodes. Nous allons donc nous intéresser à l'épaisseur de ces électrodes.

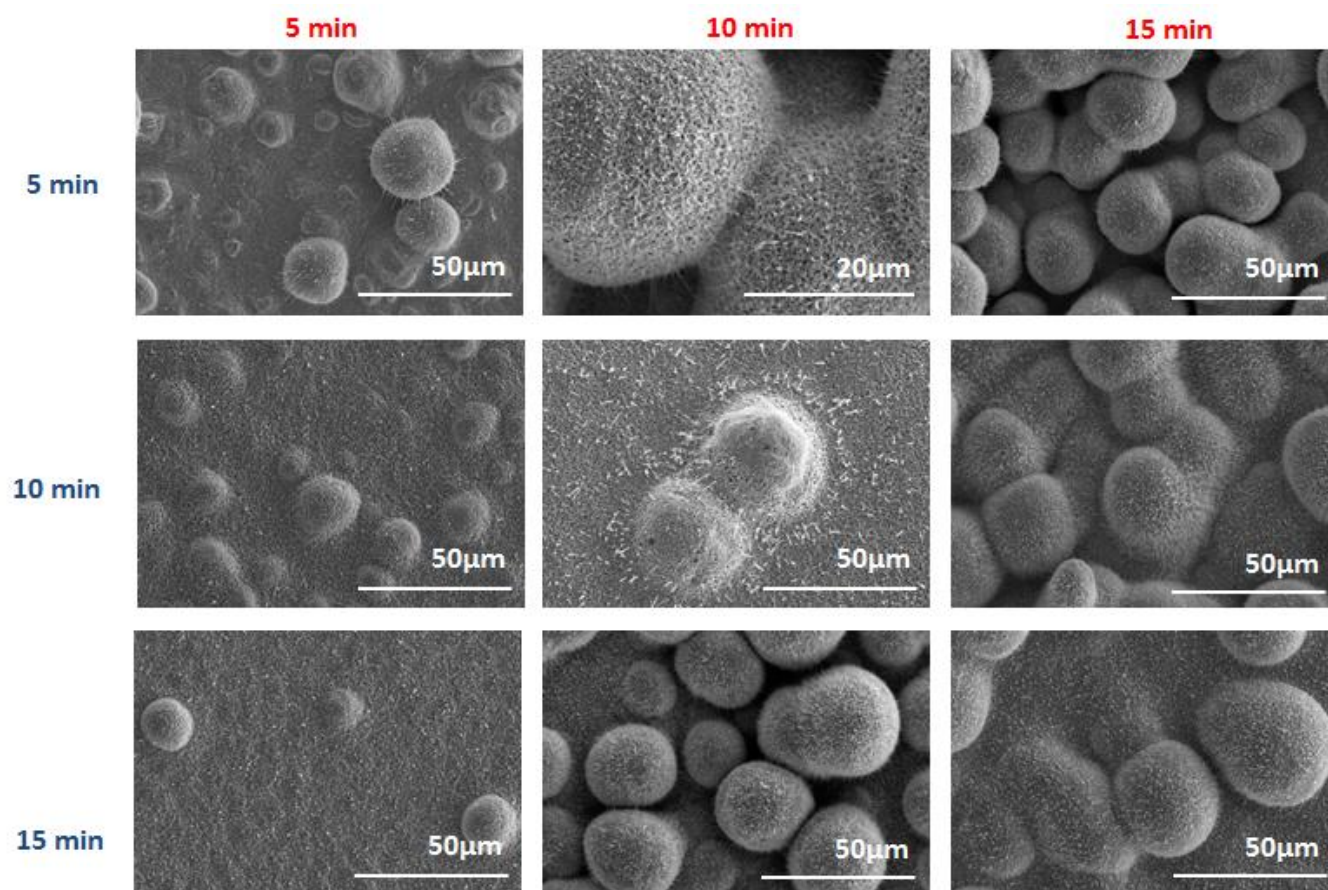


Figure 2.42: Clichés MEB des électrodes Cu/Cu₂O/CuO électro-dépôt (durée en rouge) à - 220mA/cm² et anodisation (durée en bleu) à 3mA/cm² pendant différentes durées.

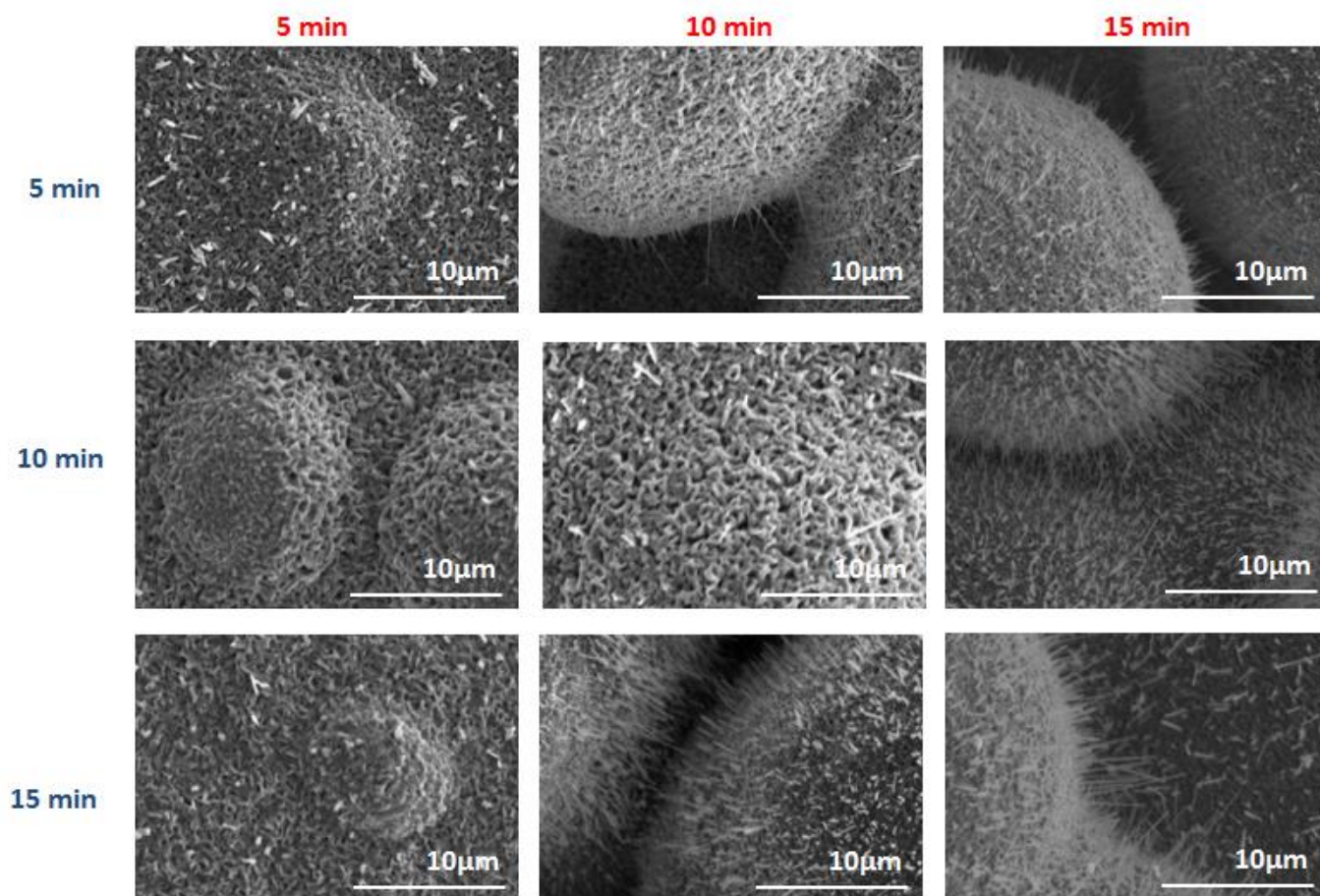


Figure 2.43: Clichés MEB des électrodes Cu/Cu₂O/CuO électro-dépôt (durée en rouge) à -220mA/cm² et anodisation (durée en bleu) à 3mA/cm² pendant différentes durées.

Ainsi, l'épaisseur des différentes couches est mesurée à partir de clichés en tranches des électrodes, obtenus par microscopie électronique à balayage. L'objectif est d'évaluer l'influence des durées d'électro-dépôt du cuivre et d'anodisation sur l'épaisseur des différents matériaux composant nos électrodes.

Tout d'abord, on note sur la figure 2.44, que la structure de l'électrode présente un fond continu composé successivement des couches de Cu, Cu₂O et CuO ; ainsi que de boules creuses dues au dégagement de dihydrogène pendant l'électro-dépôt du cuivre.

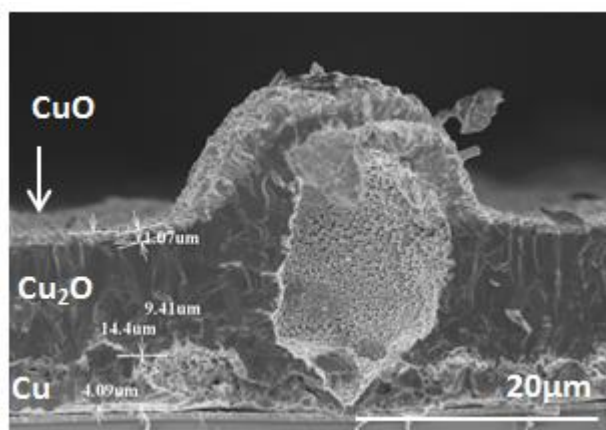


Figure 2.44: Cliché SEM-FEG d'une électrode EA 5-10 en tranche.

Quelques épaisseurs de cuivre métal et d'oxyde de cuivre (I) en fonction des durées d'électro-dépôt et d'anodisation sont reportées dans le tableau 2.6.

Durée d'anodisation	Durée d'électro-dépôt	
	5 min	10 min
5 min	$\frac{7,4}{7} \cong 1$	$\frac{7,6}{13} \cong 0,6$
10 min	$\frac{9,4}{4,1} \cong 2,3$	$\frac{11,5}{11,8} \cong 1$

Tableau 2.6: Epaisseur des couches de Cu₂O (en vert) et de Cu (en orange) en μm .

L'épaisseur de l'oxyde de cuivre (II) en revanche reste constante malgré les différentes durées d'électro-dépôt et d'anodisation du cuivre. Elle mesure environ 1 μm . On peut faire deux commentaires sur les valeurs reportées dans le tableau 2.6. Tout d'abord, l'épaisseur de la couche de cuivre double environ lorsque le temps d'électro-dépôt est multiplié par deux. D'autre part, les épaisseurs des couches d'oxyde de cuivre (II) et de cuivre métal sont à peu près égales pour une même durée d'électro-dépôt et d'anodisation.

La variation de l'épaisseur de la couche de cuivre métal avec la durée d'électro-dépôt s'explique assez simplement, via la loi de Faraday :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{I \times t}{z \times F} \quad (2.9)$$

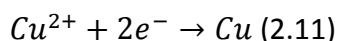
Avec I le courant imposé (en A), t la durée d'électro-dépôt (en s), z le nombre d'électrons échangés, et F la constante de Faraday (en A.s.mol⁻¹).

On retrouve alors facilement l'épaisseur, en utilisant la masse volumique du cuivre et la surface de substrat sur laquelle est effectuée l'électro-dépôt :

$$e_{\text{Cu}} = \frac{I \times t \times M}{z \times F \times S \times \rho} \quad (2.10)$$

avec I le courant imposé (en A), t la durée d'électro-dépôt (en s), M la masse molaire (en g.mol⁻¹), z le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (en A.s.mol⁻¹), S la surface de dépôt (en cm²) et ρ la masse volumique (en g.cm⁻³).

Théoriquement, d'après l'équation d'électro-dépôt :



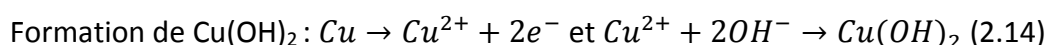
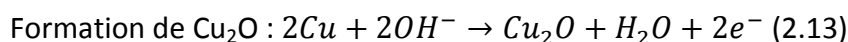
Et dans nos conditions opératoires, on devrait obtenir en 5 min:

$$e_{\text{Cu}} = \frac{|I| \times t \times M}{z \times F \times S \times \rho} = \frac{220 \times 10^{-3} \times 5 \times 60 \times 63.55}{2 \times 96500 \times 1 \times 8.96} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ cm} = 24 \mu\text{m} \quad (2.12)$$

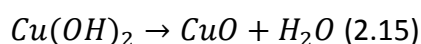
Cependant, tous les électrons ne servent pas à la réduction des ions Cu²⁺. En effet, dans nos conditions opératoires, i.e. électro-dépôt à pH acide, la réduction des protons

présents dans le bain électrolytique a lieu simultanément. Il y a donc formation de bulles de dihydrogène pendant l'électro-dépôt du cuivre, ce qui diminue le rendement faradique de l'électro-dépôt. Toutefois, ces bulles sont formées en même temps que le cuivre métal est déposé sur la surface du substrat, ainsi une partie des bulles est piégée près de la surface ce qui explique également les formes sphériques observées sur la surface.

En outre, lors de l'oxydation du cuivre, plusieurs réactions entrent en jeu. Tout d'abord, lors de l'anodisation, les réactions qui ont eu lieu sont [43] [37]:



Puis, lors du traitement thermique, Cu(OH)_2 est déshydraté en CuO :



Ainsi, la couche de Cu_2O semble très importante quand on compare la densité de courant utilisée lors de l'anodisation par rapport à l'électro-dépôt du cuivre, et sachant que de surcroît, plusieurs réactions ont lieu simultanément.

L'augmentation du volume molaire de 65% lors de l'oxydation de Cu en Cu_2O pourrait être une piste pour expliquer l'épaisseur importante de l'oxyde de cuivre (I) [44]. Toutefois, c'est plutôt l'étude de la diffusion des atomes de cuivre au sein de l'électrode qui apporte une explication à son architecture. La couche de Cu_2O est plus épaisse que celle de CuO , qui reste constante (environ $1\mu\text{m}$). Les aiguilles de CuO poussent sur cette dernière et l'évolution de l'épaisseur de la couche de Cu_2O suit la loi de croissance parabolique :

$$e_{\text{Cu}_2\text{O}} \cong \sqrt{2kt} \quad (2.16)$$

avec k la constante de vitesse et t la durée de l'oxydation.

En effet, pour 5 min d'anodisation du cuivre, on a :

$$\frac{e_{\text{Cu}_2\text{O}}(\text{EA } 5-10)}{e_{\text{Cu}_2\text{O}}(\text{EA } 5-5)} = \frac{9,4}{7,4} \cong 1,3 \quad (2.17)$$

et pour 10 min d'anodisation :

$$\frac{e_{\text{Cu}_2\text{O}}(\text{EA } 10-10)}{e_{\text{Cu}_2\text{O}}(\text{EA } 10-5)} = \frac{11,5}{7,6} \cong 1,5 \quad (2.18)$$

Ces deux valeurs sont proches de $\sqrt{2}$ ($= \frac{\sqrt{2k*10}}{\sqrt{2k*5}}$).

D'après plusieurs études [45] [46], la diffusion des cations de cuivre dans le CuO est plus faible que dans Cu_2O , ce qui explique en partie pourquoi la couche de Cu_2O est plus épaisse que la couche de CuO . En effet, la croissance de la couche de Cu_2O nécessite la

décomposition de la couche la plus riche en oxygène, i.e. CuO, pour obtenir l'oxygène nécessaire et la décomposition de CuO à l'interface Cu₂O/CuO est plus rapide que la vitesse de diffusion des cations de cuivre dans les deux couches d'oxyde.

De plus, les deux oxydes possèdent des volumes de maille différents, 77,83 Å³ et 81,16 Å³ pour Cu₂O et CuO respectivement. La difficulté d'accommoder les deux volumes génère des contraintes à l'interface Cu₂O/CuO qui pourraient servir de force motrice pour la diffusion des atomes de cuivre vers l'extérieur. Celle-ci s'ajoute au flux de diffusion classique généré par le gradient de potentiel chimique dû à la différence de pression partielle en oxygène entre les interfaces air/oxyde et oxyde/métal.

La formation des aiguilles (cf. figure 2.45-A.) serait liée à la réaction à l'interface Cu₂O/CuO qui produit un stress compressif dans la couche de CuO et qui conduit à la diffusion des cations de cuivre le long des joints de grains [47] de CuO, résultant à une croissance d'aiguilles sur des grains de CuO. Ainsi, les grains de CuO existants servent de support pour initier la croissance des aiguilles de CuO. En effet, les cations de cuivre diffusant le long des joints de grains sont déposés sur le haut des grains via la diffusion surfacique. Cette diffusion est entraînée par les gradients de concentration en ions Cu entre les joints de grain, zone de jonction, et la racine des aiguilles. La diffusion des cations de cuivre est représentée sur la figure 2.45-B, ils réagissent avec le dioxygène de l'air formant ainsi les aiguilles. Ceci est cinétiquement plus favorable que de former de nouveaux grains de CuO au niveau des joints de grains car il faut surmonter une barrière de nucléation, et cela bloque également la diffusion des ions Cu le long des joints de grain. Tant que la contrainte de compression générée par la transformation de Cu₂O en CuO est présente à l'interface des deux oxydes de cuivre, le flux de diffusion des cations de cuivre vers l'extérieur continue et alimente la croissance des aiguilles de CuO.

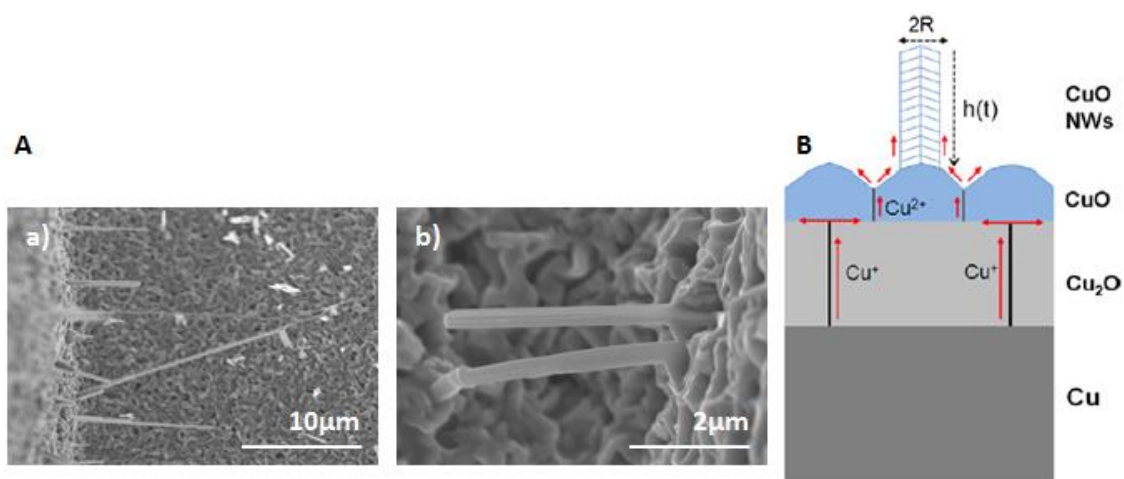


Figure 2.45: A. a) et b) Clichés SEM-FEG d'électrode Cu/Cu₂O/CuO
B. Mécanisme du transport de masse des ions Cu²⁺ lors de la croissance des aiguilles de CuO [53]

L'épaisseur de la couche de CuO à partir de laquelle la croissance des aiguilles débute est d'environ 1 μm . Cela peut être expliqué par la force motrice de la formation de ces aiguilles qui requiert une relaxation efficace du stress compressif à l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ via la diffusion aux joints de grains et qui définit ainsi l'épaisseur limite de la couche de CuO.

Expérimentalement, c'est également l'épaisseur que nous avons mesuré sur nos différentes électrodes. Puis des aiguilles de plusieurs micromètres de longueur sont obtenues (cf. figure 2.45.A).

Après les analyses structurales, nous nous intéressons à présent aux propriétés optiques des électrodes $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$.

Les spectres d'absorbance de la figure 2.46 montrent que tous les échantillons présentent approximativement la même absorbance dans le domaine du visible. Ainsi, la durée d'électro-dépôt n'influe pas sur l'absorbance. Ce résultat était prévisible car à même durée d'anodisation, indépendamment de la durée d'électro-dépôt, l'épaisseur des couches d'oxydes est sensiblement la même. En revanche, on n'observe pas de différence notable entre les échantillons dont la couche de cuivre a été électrodéposée pendant 10 min puis anodisée pendant 15 min (EA 10-15) et 20 min (EA 10-20). Le calcul du coefficient d'absorption à partir des spectres d'absorbance ainsi que de l'épaisseur des oxydes de cuivre permet de connaître la longueur de pénétration des photons au sein du matériau en fonction de la longueur d'onde. Pour chaque échantillon, celle-ci est à peu près constante entre 350 et 900 nm et est inférieure à 10 μm pour des épaisseurs d'oxydes de cuivre totales supérieures dans tous les cas.

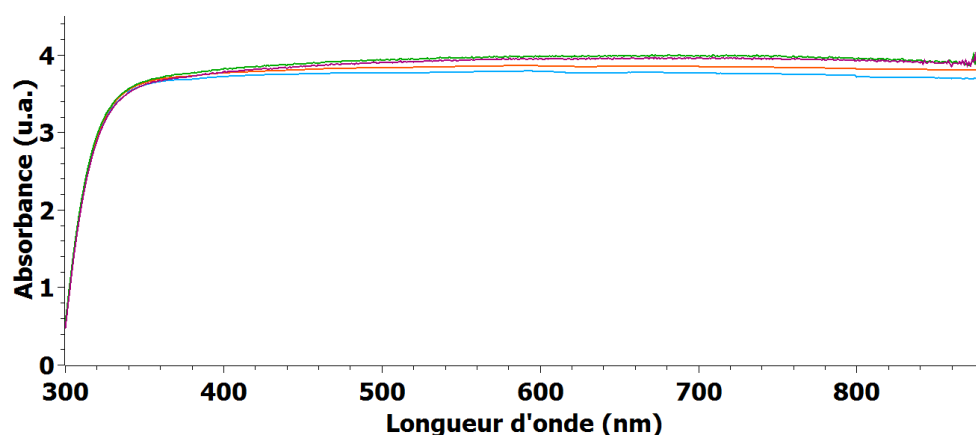


Figure 2.46: Absorbance de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ avec différentes durées d'électro-dépôt, EA 5-15 (en bleu), EA 10-15 (en orange), EA 15-15 (en vert) et EA 10-20 (en violet).

Les propriétés électrochimiques des électrodes vont à présent être étudiées. Pour cela, un balayage en potentiel a été effectué, à $\text{pH}=7$, dans l'obscurité et sous éclaircissement. Les valeurs de photocourant à 0V vs RHE issues des courbes courant-tension des différents échantillons sont regroupées dans le tableau suivant 2.7.

On remarque que les échantillons présentant les meilleurs photocourants sont ceux qui sont synthétisés avec la même durée d'électro-dépôt et d'anodisation. A une même durée d'anodisation, les épaisseurs des couches d'oxydes de cuivre sont équivalentes. Or, ce sont les matériaux photoactifs de l'électrode. On devrait donc obtenir des résultats similaires sur une même ligne du tableau. L'explication de ce phénomène n'est pas encore claire.

Durée d'anodisation	Durée d'électro-dépôt		
	5 min	10 min	15 min
5 min	-0,6	-0,4	-0,4
10 min	-0,2	-1,3	-0,7
15 min	-0,5	-0,9	-2,5

Tableau 2.7: Valeurs de photocourant de Cu/Cu₂O/CuO à 0V vs RHE, pH=7 (1 M PBS), à différentes durées d'électro-dépôt et d'anodisation

Après avoir constaté que les meilleures performances sont obtenues pour les électrodes synthétisées avec la même durée d'électro-dépôt et d'anodisation, on a décidé d'augmenter ces durées de 15 min à 30 min et de diminuer l'intensité du courant lors de l'anodisation, ainsi que la température du traitement thermique. Le but est de diminuer la proportion d'oxydes de cuivre formés dans l'optique de l'ajout d'une protection plus tard (cf. chapitre 4) qui nécessitera un traitement thermique à une température > 500°C, favorisant alors l'oxydation du cuivre métal en oxyde(s) de cuivre.

L'évolution de la composition des électrodes est évaluée par diffraction des rayons X. D'après les diffractogrammes de la figure 2.47, on note que l'allure générale est la même pour tous les échantillons. Tous les pics de diffraction caractéristiques du cuivre métal et des deux oxydes de cuivre (I&II) sont bien présents.

On note tout de même que, logiquement, l'intensité des pics de diffraction des deux oxydes de cuivre est moins importante que lorsque le cuivre électrodéposé est anodisé à 3 mA/cm². L'intérêt d'anodiser le cuivre avec une densité de courant plus faible sera expliqué au chapitre 4. En effet, les échantillons devront subir un traitement thermique supplémentaire à une température supérieure ou égale à 500°C afin de cristalliser la couche de protection qui sera déposée. Le cuivre s'oxydera donc à nouveau thermiquement.

De plus, le cuivre montre à nouveau une orientation privilégiée, selon le plan (111) et (200) [38]. On retrouve les mêmes orientations privilégiées pour Cu₂O à 2θ = 36,45° (111) et 2θ = 42,3° (200) [39].

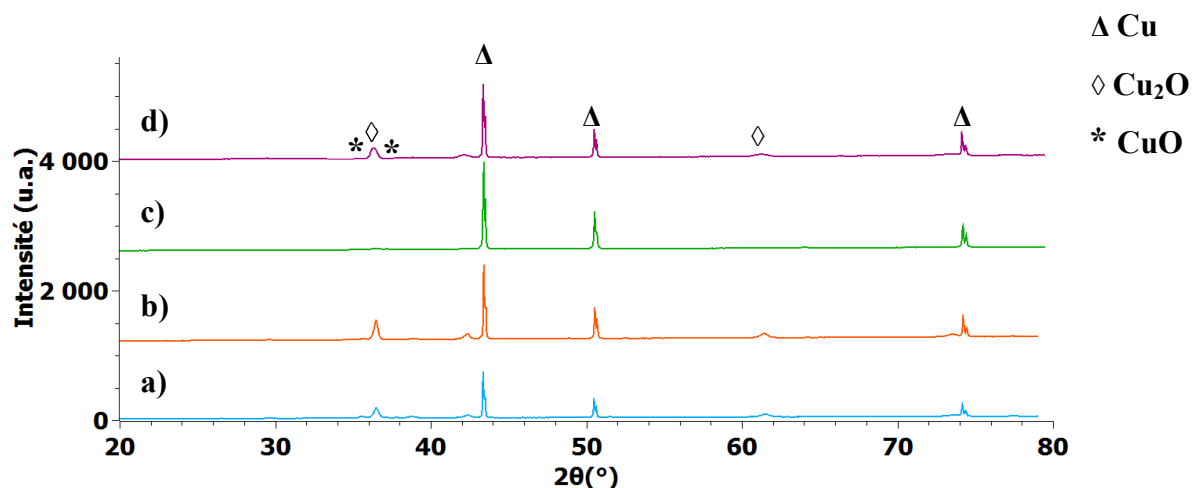
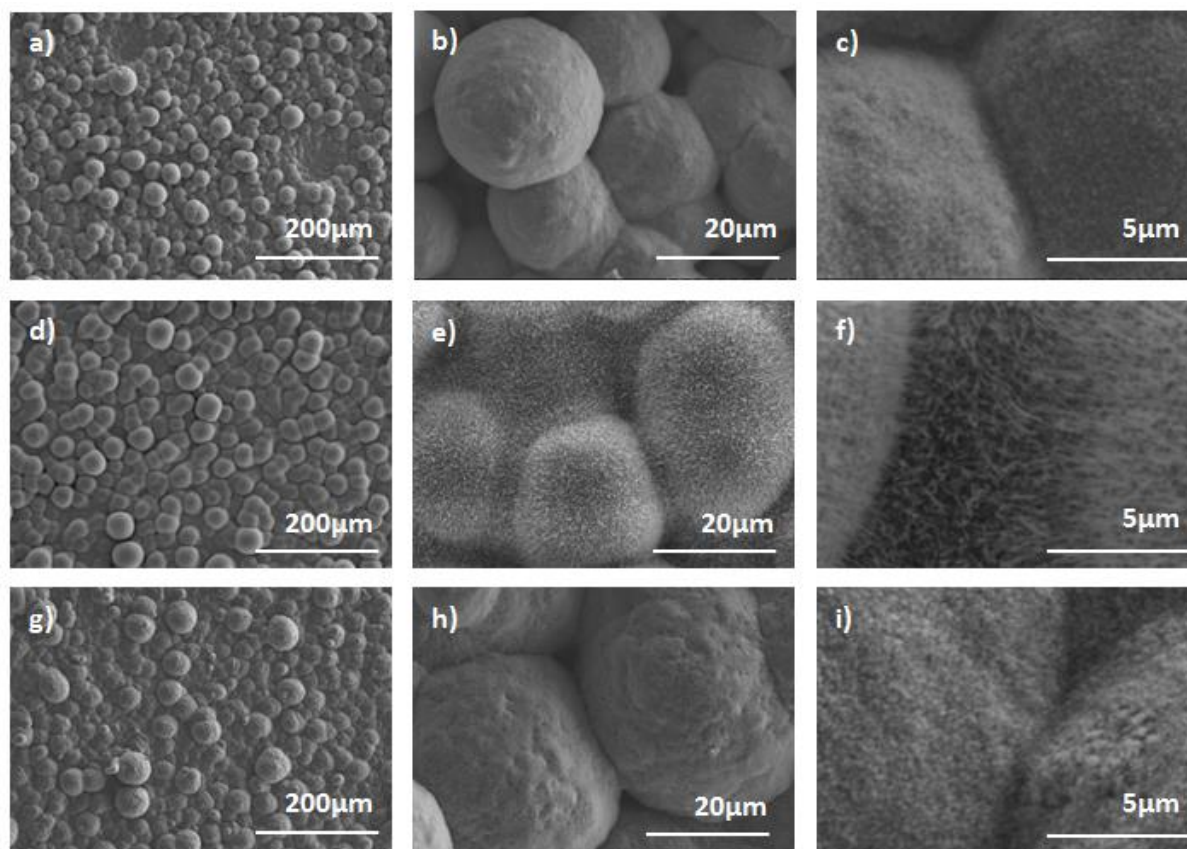


Figure 2.47: Diffractogrammes des électrodes Cu/Cu₂O/CuO synthétisées avec différentes durées d'électro-dépôt et d'anodisation : a) EA 15-15 (en bleu), b) EA 20-20 (en orange), c) EA 25-25 (en vert) et d) EA 30-30 (en violet).

En anodisant les électrodes de cuivre électrodéposé à 0,5 mA/cm² au lieu de 3 mA/cm² comme précédemment, on retrouve, sur les clichés de microscopie électronique à balayage, l'architecture précédente sous forme de boules sur lesquelles poussent des aiguilles de CuO comme on peut le voir sur la figure 2.48.



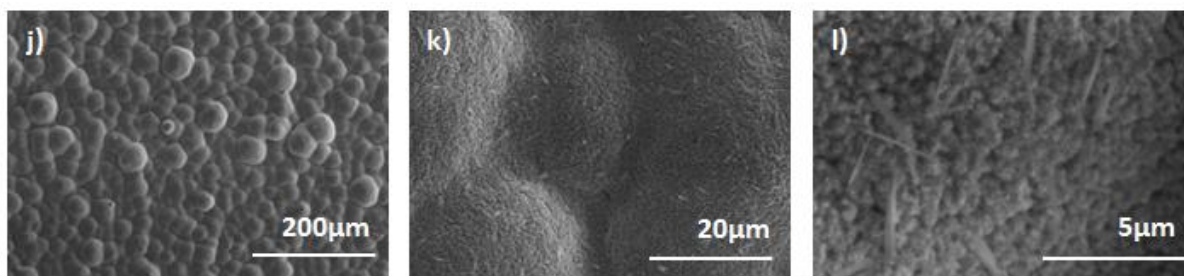


Figure 2.48: Clichés MEB des électrodes Cu/Cu₂O/CuO a),b),c) 15-15, d),e),f) 20-20, g),h),i) 25-25, j),k),l) 30-30 anodisés à 0,5 mA/cm².

Les spectres d'absorbance des différentes électrodes, dont les durées d'électro-dépôt et d'anodisation sont identiques, sont représentés sur la figure 2.49. Cette figure montre que les électrodes absorbent dans tout le domaine du visible grâce au CuO dont le gap est le plus faible (environ 1,5 eV). Son épaisseur étant quasi-identique pour tous les échantillons, cela justifie la faible différence entre les différents spectres d'absorbance.

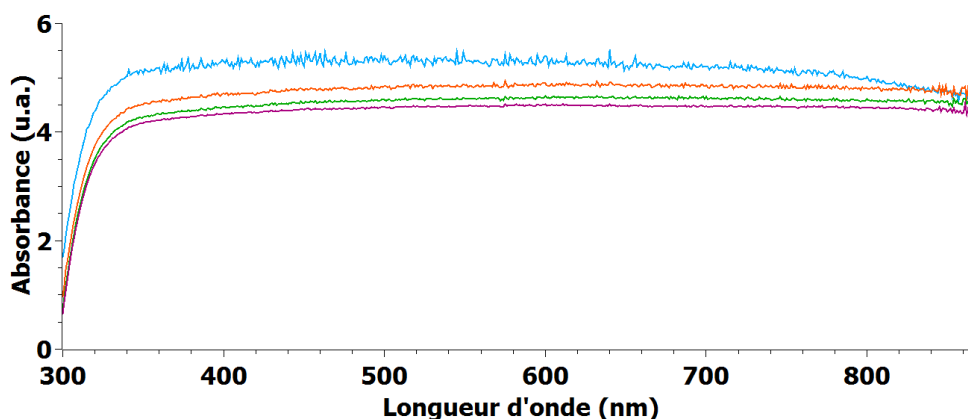


Figure 2.49: Spectres d'absorbance d'électrodes composées de Cu/Cu₂O/CuO, synthétisées avec différentes durées d'électro-dépôt et d'anodisation : EA 15-15 (en bleu), EA 20-20 (en orange), EA 25-25 (en vert) et EA 30-30 (en violet).

On effectue ensuite un balayage en potentiel dans l'obscurité et sous éclairage afin d'obtenir les courbes courant-tension à pH=6 pour les différents échantillons, dont la durée d'électro-dépôt du cuivre et d'anodisation sont identiques.

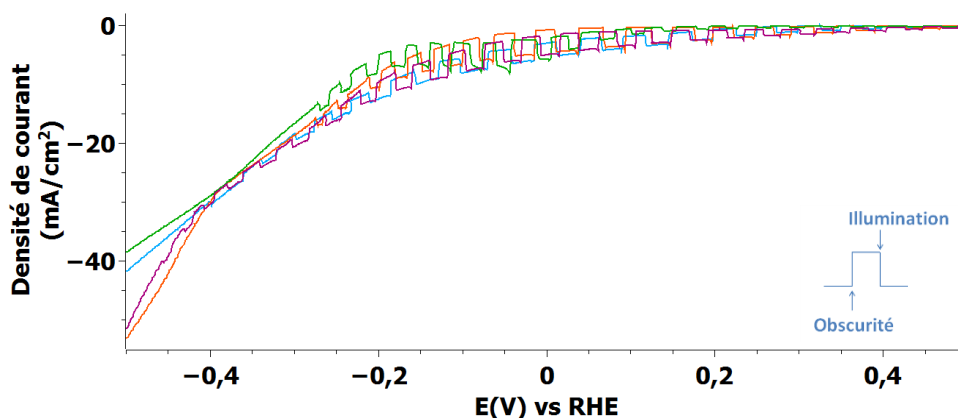


Figure 2.50: Courbes intensité-potentiel d'électrodes Cu/Cu₂O/CuO synthétisées avec des durées différentes d'électro-dépôt-anodisation : EA 15-15 (en bleu), EA 20-20 (en orange), EA 25-25 (en vert) et EA 30-30 (en violet), pH=6, v=20 mV/s.

Echantillon	EA 15-15	EA 20-20	EA 25-25	EA 30-30
Photocourant (mA/cm ²)	-2,7	-4,3	-3,2	-3,2

Tableau 2.8: Valeurs de photocourant de Cu/Cu₂O/CuO à 0V vs RHE, pH=6 pour une même durée d'électro-dépôt et d'anodisation

D'après le tableau 2.8, on remarque que les photocourants obtenus sont élevés (en comparaison avec les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre). Toutefois, ce courant demeure relativement stable malgré les durées différentes d'électro-dépôt et d'anodisation. Un plateau semble donc avoir été atteint. Ainsi, augmenter davantage les durée de synthèse n'apporte rien au système puisque même si on augmente l'épaisseur des électrodes :

- soit toute la lumière a déjà été absorbée et il n'y a plus de porteurs photogénérés sur toute l'épaisseur du matériau.
- soit l'épaisseur est telle que même si des photons sont absorbés par l'électrode, la longueur de diffusion des électrons est trop faible pour atteindre la surface.

Dans notre cas, la première proposition est certainement valable, dans la mesure où presque toute la lumière est absorbée, il n'y a pas d'évolution notable entre les différents échantillons (cf. figure 2.50). A partir des courbes d'absorbance et de l'épaisseur des couches, le calcul du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de connaître la longueur de pénétration de la lumière au sein du matériau. Elle est comprise entre 4 et 10 μm selon les échantillons et est donc plus petite que l'épaisseur de CuO et de Cu₂O dont l'épaisseur totale des deux oxydes est d'au moins 15 μm .

Concernant la deuxième proposition, il est difficile de se prononcer clairement. En effet, même si l'épaisseur des couches est très importante ($8 \mu\text{m} < e < 30 \mu\text{m}$ d'oxydes de cuivre), la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires, ici les électrons, varie en fonction de la qualité de l'échantillon. Selon les publications, la longueur de

diffusion des électrons dans Cu_2O est $< 100 \text{ nm}$ [48] [49] ou $> 1 \text{ }\mu\text{m}$ [50] jusqu'à atteindre $30 \text{ }\mu\text{m}$ [39].

2.2.5 Influence du pH

Pour connaître l'influence du pH sur les propriétés de nos électrodes, une chronoampérométrie à 0V vs RHE, est effectuée à $\text{pH}=6$ et $\text{pH}=14$, en alternant les périodes dans l'obscurité et sous éclaircissement toutes les dix secondes (cf. figure 2.51).

D'après les courbes obtenues en chronoampérométrie et le tableau de valeurs de photocourant obtenu, quelques points peuvent être soulevés :

- L'électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ présente un meilleur photocourant à $\text{pH}=6$ qu'à $\text{pH}=14$.
- Le courant dans l'obscurité à $\text{pH}=14$ évolue au cours du temps, contrairement à $\text{pH}=6$ où celui-ci est stable. Il y a donc une réaction parasite qui se produit en même temps que la réduction des protons, qui fait évoluer la nature de l'électrode, peut-être une dissolution de la couche.
- On observe un courant transitoire cathodique sur la courbe bleue à $\text{pH}=6$. Cela peut être dû à des états de surface. En effet, le photocourant transitoire apparaît lorsque les charges photo-générées s'accumulent à l'interface électrode/électrolyte à cause d'une cinétique de réaction lente ou par la présence d'états de surface qui piègent les porteurs de charge [51]. Si des électrons sont piégés au niveau d'états de surface, cela produit une augmentation de la charge négative à la surface du semiconducteur. Ainsi, V_{BP} devient plus négatif, cela diminue la courbure de bandes (à polarisation constante) et donc diminue le photocourant et génère un photocourant transitoire cathodique [52].

Cependant, on note que le photocourant diminue au cours du temps aux deux pH. Pourtant, le diagramme de Pourbaix [29] montre que le domaine de stabilité des oxydes de cuivre débute à des $\text{pH} > 6-7$, jusqu'à $\text{pH}=13$. Cela soulève donc un problème de stabilité des électrodes. Ce problème sera abordé au paragraphe suivant.

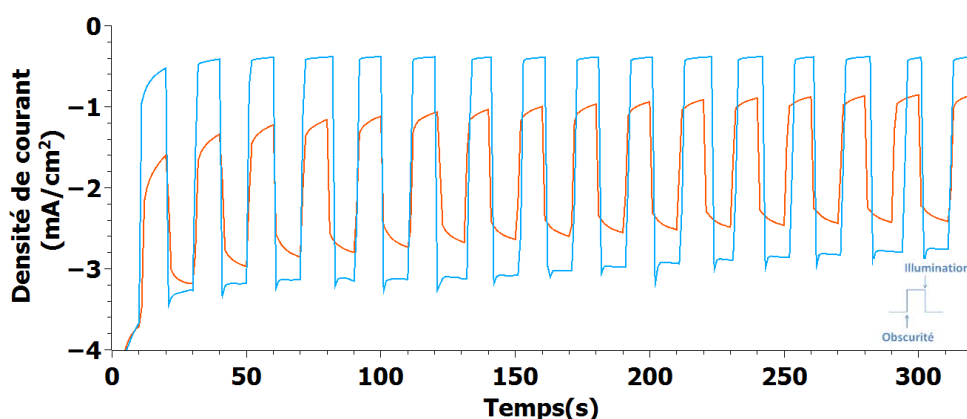


Figure 2.51: Chronoampérométrie d'électrodes $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ EA 20-20, à 0V vs RHE, $\text{pH}=6$ (en bleu) et $\text{pH}=14$ (en orange).

0V vs RHE	100sec	200sec	300sec
pH=6	-2.8	-2.6	-2.4
pH=6 transitoire	-2.9	-2.8	-2.6
pH=14	-1.6	-1.6	-1.5

Tableau 2.9: Valeurs de photocourant de Cu/Cu₂O/CuO à 0V vs RHE, à pH=6 et pH=14 après différentes durées de chronoampérométrie.

2.2.6 Photostabilité des électrodes

Lorsqu'on s'intéresse à la stabilité des électrodes, on effectue généralement en premier lieu une chronoampérométrie, en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination toutes les dix secondes. Cette technique permet de connaître l'évolution du photocourant au cours du temps (cf. figure 2.52 et tableau 2.10).

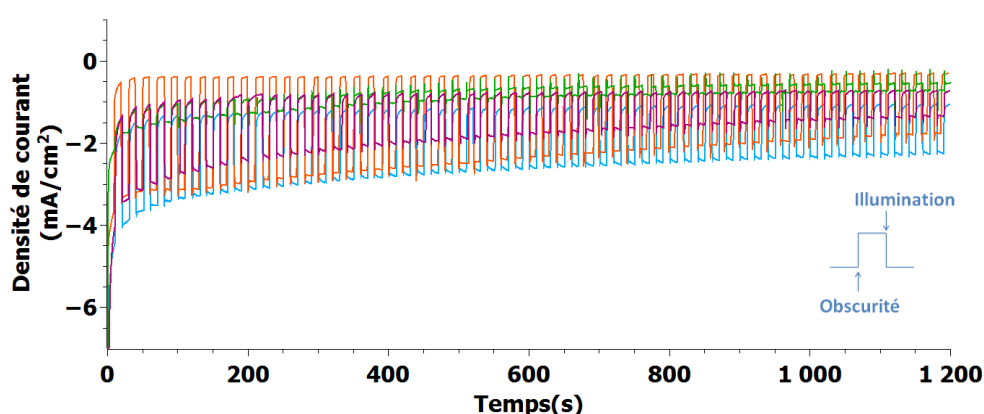


Figure 2.52: Chronoampérométrie d'électrodes Cu/Cu₂O/CuO synthétisées avec des durées différentes d'électro-dépôt-anodisation : EA 15-15 (en bleu), EA 20-20 (en orange), EA 25-25 (en vert) et EA 30-30 (en violet), à 0 V vs RHE, pH=6.

Echantillon	EA 15-15	EA 20-20	EA 25-25	EA 30-30
Photocourant (mA/cm ²) à t=100s	-2	-2,7	-0,4	-1,5
Photocourant (mA/cm ²) à t=1200s	-1,2	-1,4	-0,2	-0,7
Stabilité (%) J_{1200}/J_{100}	60	52	50	47

Tableau 2.10: Valeurs de photocourant de Cu/Cu₂O/CuO à différentes durées d'électro-dépôt et d'anodisation, 0V vs RHE, pH=6.

Plusieurs facteurs tels que la position favorable des bandes de conduction et de valence de Cu₂O et CuO pour le passage des électrons vers la surface, la grande surface spécifique, la jonction p-p permettant d'éviter des recombinaisons, etc. ont permis d'obtenir des valeurs de photocourant relativement élevées sans l'aide d'un co-catalyseur. Cependant,

si CuO permet de retarder la photocorrosion de Cu₂O, lui-même se réduit au cours du temps. Cela explique le manque de stabilité des différentes électrodes au cours du temps.

En effet, on a comparé le photocourant obtenu après 20 minutes d'alternance d'éclairement et d'obscurité à une fréquence de 0,1 Hz et celui obtenu après stabilisation du courant vers 100 s. Les résultats révèlent une perte de photocourant entre 40 et 53%. Il est donc nécessaire de protéger ces électrodes.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons commencé par étudier un semiconducteur de type p connu : l'oxyde de cuivre (I) Cu₂O. La première synthèse par voie sol-gel nous a posé quelques difficultés pour obtenir Cu₂O et nous a amenés à nous intéresser à un autre oxyde de cuivre de type p également CuO, dont les propriétés se sont avérées intéressantes. Il possède un gap d'environ 1,5 eV et l'énergie du bas de sa bande de conduction est supérieure à celle nécessaire pour réduire les protons en dihydrogène. Le meilleur photocourant obtenu avec CuO synthétisé par voie sol-gel couplée au dip-coating est de -0,94 mA/cm² à 0V vs RHE et pH=8.

Nous avons ensuite décidé de synthétiser les oxydes de cuivre par une autre voie de synthèse : l'électro-dépôt de cuivre puis l'anodisation afin d'obtenir les deux oxydes sur la même électrode. L'intérêt est d'utiliser la faible bande interdite de CuO comme absorbeur et la position des bandes de Cu₂O afin qu'après alignement des niveaux de Fermi des deux oxydes, les bandes de CuO remontent en énergie, favorisant la réaction de réduction des protons. Les photocourants obtenus par cette voie de synthèse sont plus importants que par la voie de synthèse précédente. Le meilleur photocourant obtenu est de -4,3 mA/cm² à 0V vs RHE et pH=6. Cependant, les épaisseurs ne sont pas comparables.

Enfin, on observe le même phénomène avec les deux voies de synthèse, lors des mesures en électrochimie, les échantillons d'oxydes de cuivre se réduisent au cours du temps. En effet, les potentiels de photocorrosion de CuO et Cu₂O se situent dans la bande interdite. Ainsi, les réactions de photocorrosion entrent en compétition avec la production de H₂. Il est donc nécessaire de protéger les électrodes à base d'oxyde(s) de cuivre. Ce sera l'objet du Chapitre 4.

Références

- [1] S. C. Ray, "Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 68, no. 3–4, pp. 307–312, 2001.
- [2] Y. Masmoudi, "Etude du séchage au CO₂ supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [3] G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez, "Block copolymer-templated mesoporous oxides," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, pp. 145–155, 2003.
- [4] B. Zhao, P. Liu, H. Zhuang, Z. Jiao, T. Fang, W. Xu, B. Lu, and Y. Jiang, "Hierarchical self-assembly of microscale leaf-like CuO on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 367–373, 2013.
- [5] J. Koshy and K. C. George, "Annealing effects on crystallite size and band gap of CuO nanoparticles," *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 2015.
- [6] M. H. Habibi and B. Karimi, "Effect of the annealing temperature on crystalline phase of copper oxide nanoparticle by copper acetate precursor and sol–gel method," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 1, pp. 419–423, 2014.
- [7] a. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939.
- [8] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger, "Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 115111, 2013.
- [9] A. Altaweel, "Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique," Université de Lorraine, 2014.
- [10] K. Nakaoka, J. Ueyama, and K. Ogura, "Photoelectrochemical Behavior of Electrodeposited CuO and Cu₂O Thin Films on Conducting Substrates," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. C661, 2004.
- [11] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki, B. Jeyadevan, and J. Cuya, "Fabrication and Characterization of CuO-based Solar Cells," *J. Mater. Sci. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 138–143, 2012.
- [12] M. R. Johan, M. S. M. Suan, N. L. Hawari, and H. A. Ching, "Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 6094–6104, 2011.
- [13] P. E. Lippens and M. Lannoo, "Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 15, pp. 10935–10942, 1989.
- [14] N. S. Lewis, "Chemical control of charge transfer and recombination at semiconductor photoelectrode surfaces," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 20, pp. 6900–11, 2005.
- [15] J. Y. Kim, J. a Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, and P. L. Lee, "Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 35, pp. 10684–92, 2003.

- [16] K. Chen, S. Song, and D. Xue, "Vapor-phase crystallization route to oxidized Cu foils in air as anode materials for lithium-ion batteries," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 1, pp. 144–151, 2013.
- [17] P. Lenormand, "Etude de l'évolution microstructurale de précurseurs d'oxyde de zirconium à l'état de gel, xérogel, couche mince et aérogel par diffusion de rayons X," Université de Limoges, 2001.
- [18] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, "Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 579–585, 1999.
- [19] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, and L. Nicole, "Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 682–737, 2008.
- [20] B. Smarsly and M. Antonietti, "Block copolymer assemblies as templates for the generation of mesoporous inorganic materials and crystalline films," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 6, pp. 1111–1119, 2006.
- [21] W. Hamd, S. Cobo, J. Fize, G. Baldinozzi, W. Schwartz, M. Reymermier, A. Pereira, M. Fontecave, V. Artero, C. Laberty-Robert, and C. Sanchez, "Mesoporous α -Fe₂O₃ thin films synthesized via the sol-gel process for light-driven water oxidation.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 38, pp. 13224–32, 2012.
- [22] D. Zhao, Y. Wan, and W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH, 2013.
- [23] M. Cournil, "Cristallisation en milieu confiné: modèle pour la nucléation et le mûrissement d'Ostwald," *Récents Progrès en Génie des Procédés*, vol. 98, 2009.
- [24] J. B. Jorcin, "Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu," Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [25] Z. Zhang and P. Wang, "Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 2456–2464, 2012.
- [26] J. E. B. Randles, "Kinetics of rapid electrode reactions," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 1, pp. 11–19, 1947.
- [27] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, "Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation," *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2007.
- [28] Q.-B. Ma, J. P. Hofmann, A. Litke, and E. J. M. Hensen, "Cu₂O photoelectrodes for solar water splitting: Tuning photoelectrochemical performance by controlled faceting," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 178–186, 2015.
- [29] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-V. 1963.
- [30] H. Gerischer, "Electrolytic decomposition and photodecomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 1422–1428, 1978.
- [31] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, "Cu₂O: a catalyst for the photochemical decomposition of water?," *Chem. Commun.*, no. 12, pp. 1069–1070, 1999.

- [32] J. S. Liu, S. J. Lavery, R. Maguire, J. McLaughlin, and J. Molloy, "The Role of an Electrolysis Reduction in Copper-Electroplating on Transparent Semiconductor Tin Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 4, pp. 38–40, 1994.
- [33] Y. D. Gamburg and G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, vol. 1. 2011.
- [34] T. Anik, M. Ebn Touhami, K. Himm, S. Schireen, R. a. Belkhmima, M. Abouchane, and M. Cissé, "Influence of pH solution on electroless copper plating using sodium hypophosphite as reducing agent," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 2009–2018, 2012.
- [35] A. Aamili, "Galvanoplastie ou Electrodeposition." [Online]. Available: <http://www.ma.auf.org/corrosion/Galva.htm>.
- [36] A. Vincenzo and P. L. Cavallotti, "Copper electrodeposition from a pH 3 sulfate electrolyte," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 7, pp. 743–753, 2002.
- [37] D.-D. La, S.-Y. Park, Y.-W. Choi, and Y.-S. Kim, "Wire-like Bundle Arrays of Copper Hydroxide Prepared by the Electrochemical Anodization of Cu Foil," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 31, no. 8, pp. 2283–2288, 2010.
- [38] T. Theivasanthi and M. Alagar, "X-ray diffraction studies of copper nanopowder," *Arxiv Prepr. arXiv1003.6068*, no. 1, 2010.
- [39] F. Biccari, "Defects and Doping in Cu₂O," Sapienza Universita di Roma, 2009.
- [40] P. a Korzhavyi and B. Johansson, "Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation," *Swedish Nucl. Fuel Waste Manag. Co*, vol. Technical, no. October, 2011.
- [41] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, and Y. Awakura, "Structural and Electrical Characterizations of Electrodeposited p-Type Semiconductor Cu₂O Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 4, p. C179, 2005.
- [42] A. Paracchino, J. C. Brauer, J. E. Moser, E. Thimsen, and M. Graetzel, "Synthesis and characterization of high-photoactivity electrodeposited Cu₂O solar absorber by photoelectrochemistry and ultrafast spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 7341–7350, 2012.
- [43] X. Wu, H. Bai, J. Zhang, F. Chen, and G. Shi, "Copper hydroxide nanoneedle and nanotube arrays fabricated by anodization of copper," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 48, pp. 22836–22842, 2005.
- [44] A. Chapelle, "Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂," Université de Toulouse, 2012.
- [45] N. L. Peterson and C. L. Wiley, "Diffusion and point defects in Cu₂O," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 45, no. 3, pp. 281–294, 1984.
- [46] J. a Rebane, N. V Yakovlev, D. S. Chicherin, Y. D. Tretyakov, I. Leonyuk, and V. G. Yakunin, "An experimental study of copper self-diffusion in CuO , Y₂Cu₂O₅ and YBa₂Cu₃O_{7-x} by secondary neutral mass spectrometry," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 10, pp. 2085–2089, 1997.

- [47] W. J. W. Moore and B. Selikson, "The Diffusion of Copper in Cuprous Oxide," *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 1539–1543, 1951.
- [48] H.-J. Lewerenz and L. Peter, *Photoelectrochemical Water Splitting-Materials, Processes and Architectures*. RSC Publishing, 2013.
- [49] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, "Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu₂O," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 2, pp. 486–489, 2000.
- [50] C. Nogu  t, D. Pierrat, M. Tapiero, and J. P. Zielinger, "Longueur de diffusion des porteurs minoritaires et structure de jonction des diodes Cu/Cu₂O," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 15, no. 3, pp. 595–602, 1980.
- [51] C. Liu, J. Sun, J. Tang, and P. Yang, "Zn-doped p-type gallium phosphide nanowire photocathodes from a surfactant-free solution synthesis," *Nano Lett*, vol. 12, no. 10, pp. 5407–5411, 2012.
- [52] P. Salvador and C. Gutierrez, "Analysis of the transient photocurrent-time behaviour of a sintered n-SrTiO₃ electrode in water photoelectrolysis," *J. El*, vol. 160, pp. 117–130, 1984.
- [53] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, and G. Zhou, "Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 6, pp. 2491–2500, 2011.

Chapitre 3 Des pérovskites comme photocathodes

Table des matières

Introduction.....	127
3.1 Synthèse des pérovskites	128
3.5 Etude du titanate de calcium	130
3.5.1 CaTiO_3 non dopé	130
3.2.2 Influence du dopage	133
a) Dopage au fer	133
b) Co-dopage au fer et à l'azote	144
3.6 Etude du titanate de baryum.....	149
3.6.1 BaTiO_3 non dopé	149
3.3.2 Influence du dopage	153
a) Dopage au fer	153
b) Co-dopage au fer et à l'azote	158
3.7 Etude du titanate de strontium	163
3.7.1 Influence des paramètres de synthèse.....	164
3.7.2 Influence de la température de calcination.....	164
3.4.3 Influence du dopage	170
a) Dopage au fer	170
b) Dopage à l'azote	176
c) Co-dopage au fer et à l'azote.....	180
Conclusion	187
Références	189

Chapitre 3 Des pérovskites comme photocathodes

Introduction

Après avoir étudié l'oxyde de cuivre, matériau connu comme semiconducteur de type p, nous avons choisi de nous intéresser à un autre type de matériaux, appartenant à la famille des pérovskites.

Castelli et ses collaborateurs ont publié un article [1] dans lequel ils ont étudié plusieurs propriétés des pérovskites de type ABO_3 via la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), comme la largeur de la bande interdite, la position des bandes de valence et de conduction, ainsi que la stabilité de la structure en fonction des ions A et B qui la compose. Comme on peut voir sur la figure 3.1, peu de compositions possèdent une énergie de formation suffisamment basse pour pouvoir obtenir la structure pérovskite (triangle rouge en bas à gauche du carré). Parmi celles-ci, il en reste peu qui possèdent un band gap inférieur à 4-5eV (triangle en haut à droite du carré). Nous avons choisi d'étudier trois de ces structures : $CaTiO_3$, $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$. En effet, d'après ce même article, la position en énergie de leurs bandes de conduction et de valence, ainsi que leur stabilité en milieu aqueux permettent bien d'envisager leur utilisation dans le cadre de la photoélectrolyse de l'eau [2].

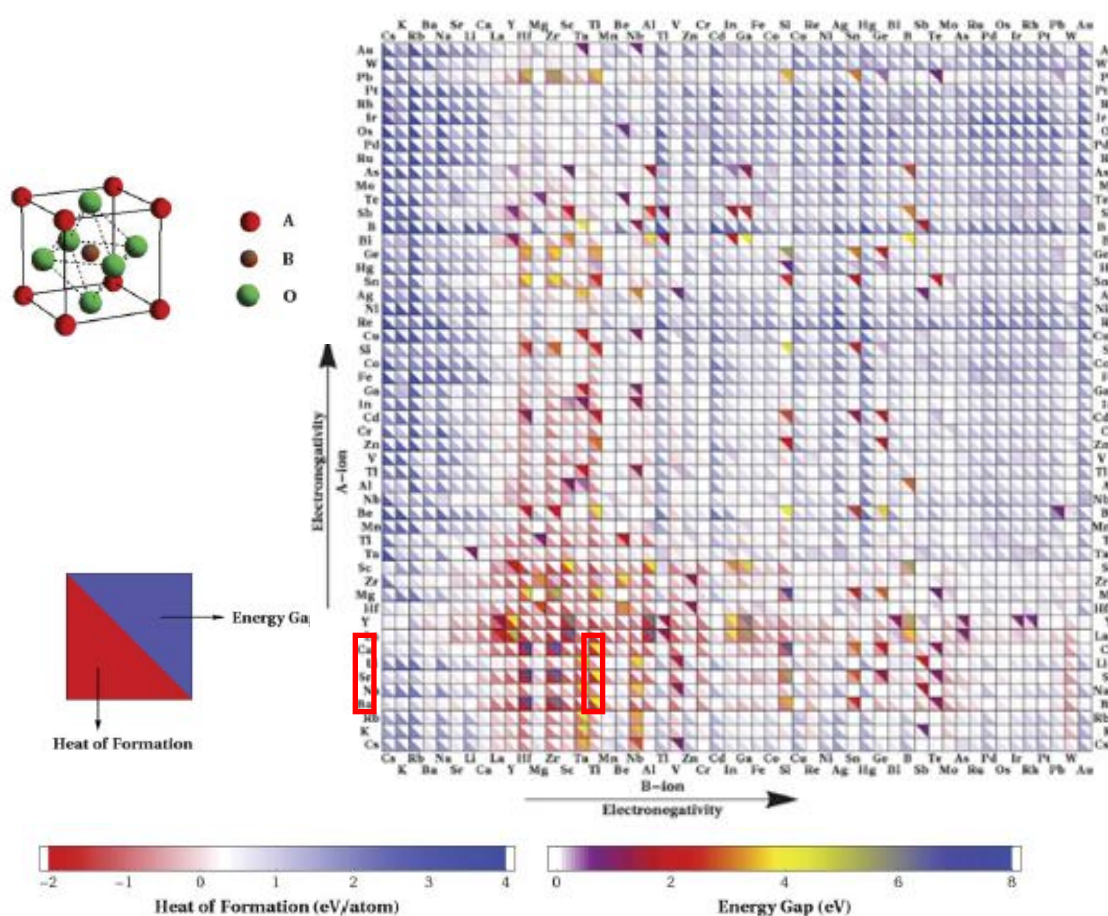


Figure 3.1 : Table obtenue d'après des calculs DFT, représentant les énergies de formation par atome et les largeurs de bande interdite de pérovskites métal-oxyde composées de deux métaux, A et B. Le triangle en bas à gauche représente l'énergie de formation, plus elle est négative (rouge), plus la stabilité augmente. Le triangle en haut à droite représente la largeur de la bande interdite [1].

Dans la littérature, plusieurs articles ont été publiés sur ces trois pérovskites (CaTiO_3 , BaTiO_3 et SrTiO_3) soit comme photoanode [3], car ce sont des semiconducteurs de type n par la présence de lacunes d'oxygène au sein du matériau, soit comme photocatalyseur sous forme de poudre en suspension, pour effectuer à la fois l'oxydation et la réduction d'espèces chimiques présentes dans l'électrolyte [4][5]. Dans notre cas, nous avons choisi de les utiliser uniquement pour la réduction des protons, donc comme photocathode.

Pour cela, nous avons donc essayé de changer la nature de ces pérovskites, afin d'obtenir des semiconducteurs de type p d'une part et de diminuer leur band gap, par une « ingénierie de bandes interdites », afin de pouvoir absorber le maximum de photons possible d'autre part. Ainsi, un dopage des trois pérovskites par substitution du Ti^{4+} par l'ion aliovalent Fe^{3+} a été envisagé dans un premier temps. Puis, un co-dopage avec l'azote, dont les orbitales sont plus hautes en énergie que celles de l'oxygène, a également été étudié afin de diminuer la largeur de bande interdite et éventuellement de réduire la quantité de lacunes d'oxygène, connues pour être des centres de recombinaison, mais surtout pour changer la nature du semiconducteur.

3.1 Synthèse des pérovskites

Il existe plusieurs voies de synthèse différentes pour obtenir les titanates de calcium, baryum et strontium (cf. Chapitre 1.3.2.2). Nous avons choisi de les synthétiser sous forme de film par voie sol-gel couplée au dip-coating comme méthode de dépôt car c'est un procédé simple, peu onéreux et qui permet de réaliser des films de surface homogène.

La composition des solutions initiales est reportée dans le tableau 3.1 ci-dessous. Pour les pérovskites, les quantités initiales en précurseur ont été ajustées d'après les résultats obtenus en analyse dispersive en énergie afin d'obtenir un rapport 1:1 entre l'alcalino-terreux et le titane.

SrTiO_3	BaTiO_3	CaTiO_3	Ti5E	Fe_2O_3
0,5 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,42g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,9g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19g TiCl_4	0,8g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1,5g H_2O	6g acide acétique glacial	2g H_2O	23g Ethanol	5,6g Ethanol
6,9g Ethanol	9g éthanol	8,7g Ethanol		0,3g H_2O
2g THF	0,36g acétylacétone	0,4mL Ti5E		0,4g HNO_3
0,3mL Ti5E	1,36g isopropoxide de titane			
(90mg PIB-b-PEO)	(0,28g F127)			

Tableau 3.1: Composition des solutions contenant les différents précurseurs pour la synthèse des pérovskites.

Pour le dopage au fer, le volume de la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ correspondant au pourcentage atomique de fer donné ($\%atom. = \frac{Fe}{Fe+Ti}$) est ajouté à la solution de la pérovskite dopée.



Figure 3.2: Représentation schématisée des différentes étapes de synthèse des films de pérovskite par voie sol-gel.

1) Dip-coating : A partir d'un sol dont la composition est indiquée dans le tableau 3.1, cinq couches sont déposées par dip-coating sur un substrat de silicium ou de quartz recouvert de FTO (SnO_2 dopé au fluor) sur une face, pour la conduction des charges, préalablement lavé à l'éthanol. Les différentes couches sont déposées sous air sec ($\text{RH}\% < 5\%$) à vitesse constante, $v \cong 2,5 \text{ mm/s}$ et à température ambiante. Un traitement « flash » de 2-3 min est effectué dans un four chauffé à 400°C entre chaque couche déposée. Ce type de traitement thermique rapide est nécessaire pour consolider le réseau inorganique.

2) Calcination : Elle est effectuée entre 30 min et 1h à des températures comprises entre 600°C et 900°C , afin de cristalliser les différents matériaux et d'éliminer les espèces organiques éventuellement présentes (copolymère à blocs).

Des électrodes « mésoporeuses » ont également été synthétisées afin de maximiser l'interface électrode/électrolyte et donc de minimiser le trajet des porteurs de charge photogénérés vers la surface. Pour cela, un copolymère à blocs est ajouté à la composition du sol initial (cf. tableau 3.1) [6] : le PIB-b-PEO (PolyIsoButylène-b-Poly(oxyde d'éthylène)) [7] ou le F127 (poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène) [8] un copolymère tri-blocs de type ABA.

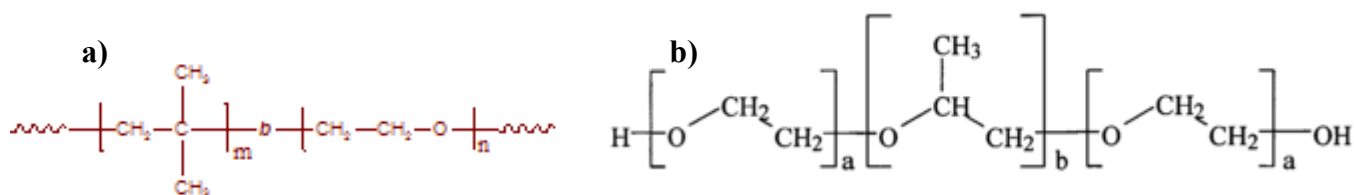


Figure 3.3: Formule chimique des copolymères à blocs a) PIB-b-PEO et b) F127

Dans un souci de simplification, dans la suite de ce chapitre, les échantillons synthétisés à partir de solutions sans copolymère à blocs seront appelés « denses », par opposition aux échantillons « mésoporeux » pour lesquels un copolymère à blocs (quantité entre parenthèses dans le tableau 3.1) a été ajouté au sol initial.

Ce chapitre débutera par l'étude de CaTiO_3 , puis de BaTiO_3 et enfin de SrTiO_3 . L'influence du dopage au fer et à l'azote sur les propriétés structurales, optiques et électriques sera discutée pour chaque matériau.

3.2 Etude du titanate de calcium (CaTiO_3)

CaTiO_3 a été étudié dans un premier temps sans dopage. Puis, une étude par microscopie électrochimique (SECM) a été réalisée afin de tenter de déterminer le taux de dopage optimal en fer par rapport au photocourant généré. Le co-dopage au fer et à l'azote a été ensuite étudié sur des films minces obtenus par dip-coating.

3.2.1 CaTiO_3 non dopé

La surface du matériau « dense » est analysée par microscopie électronique à balayage. Celle-ci présente une porosité, ainsi que des fissures, comme on peut le voir sur les clichés SEM-FEG de la figure 3.4. Ces fissures sont probablement dues à différentes contraintes lors de la calcination. Ce phénomène sera discuté dans la partie 3.4 sur SrTiO_3 pour lequel cela a également été observé.

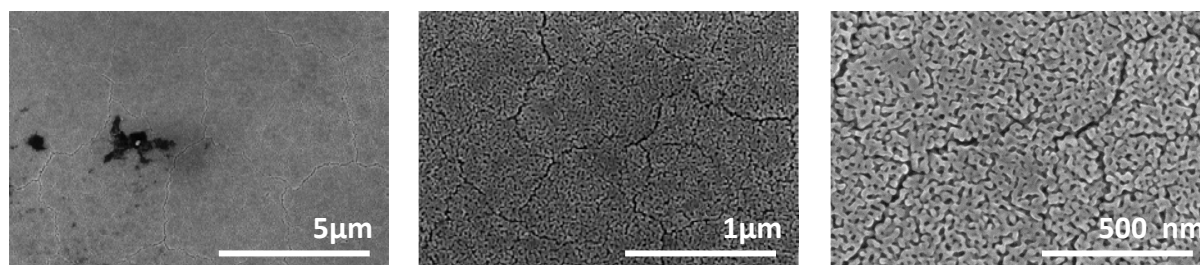


Figure 3.4: Clichés SEM-FEG de CaTiO_3 dense calciné pendant 1h à 600°C.

La quantité des précurseurs de calcium et de titane dans la solution de départ pour la synthèse de la pérovskite a été ajustée pour obtenir un rapport 1:1 entre le calcium et le titane après avoir effectué plusieurs analyses dispersives en énergie.

La mesure de l'absorbance UV-visible permet de connaître le domaine de longueur d'onde dans lequel notre matériau peut absorber des photons. Sur la figure 3.5, la courbe indique que le titanate de calcium absorbe jusqu'à environ 350 nm, soit dans le domaine des UVs.

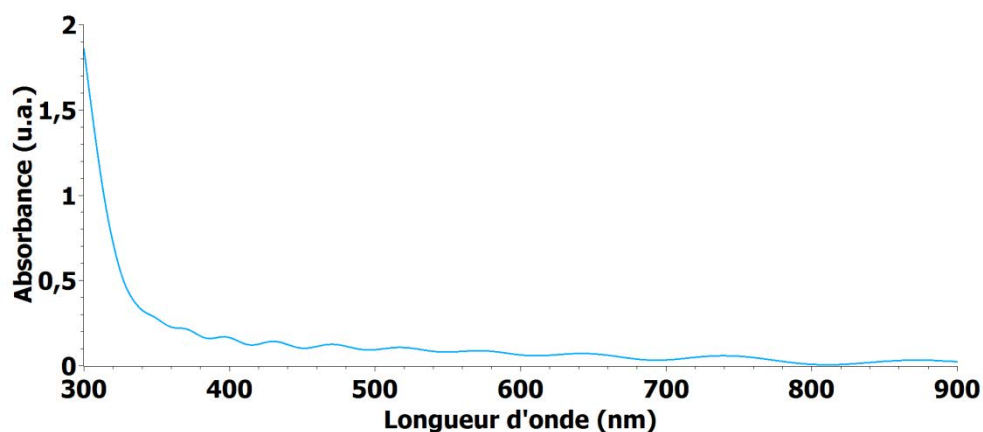


Figure 3.5 : Courbe d'absorbance de CaTiO_3 « dense » non dopé, calciné à 600°C.

A partir de la courbe d'absorbance, on peut tracer $(Ah\nu)^m$ en fonction de l'énergie $h\nu$, avec $m = 2$ dans le cas d'un matériau à gap direct et $m = 1/2$ pour un matériau à gap indirect. Cette méthode permet de savoir en traçant ces courbes avec les deux exposants si le semiconducteur étudié possède un gap direct ou indirect. De plus, l'extrapolation de la partie linéaire permet d'estimer la valeur de la largeur de bande interdite à l'intersection avec l'axe des abscisses.

D'après la figure 3.6, nous remarquons tout d'abord que CaTiO_3 possède deux gaps, l'un direct égal à environ 3,9 eV, l'autre indirect d'environ 3,5 eV, comme cela a déjà été décrit dans la littérature [9].

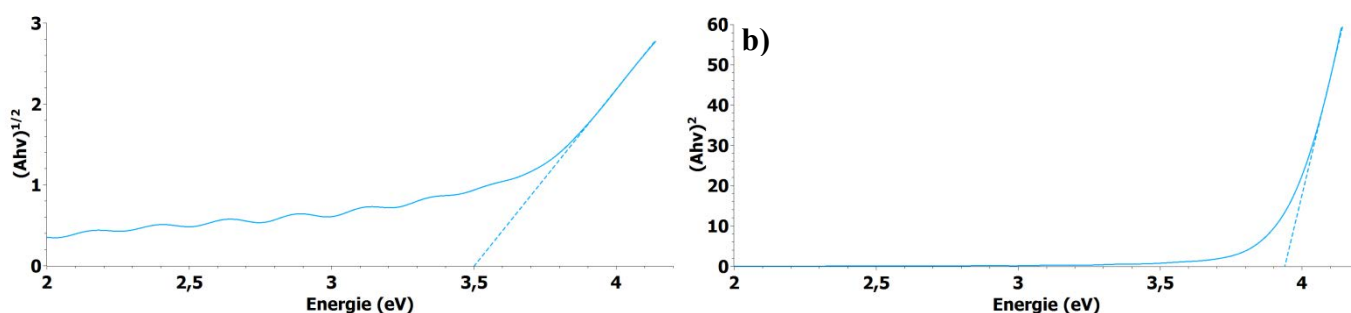


Figure 3.6: Courbe de Tauc de CaTiO_3 non dopé, calciné à 600°C, a) transition indirecte, b) transition directe.

Nous allons à présent évaluer le photocourant que CaTiO_3 peut générer en effectuant une chronoampérométrie à 0V vs RHE et en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination, toutes les dix secondes. Le photocourant est relativement faible, de l'ordre du microampère par centimètre carré. Le titanate de calcium absorbe essentiellement les photons situés dans l'UV ; or, les expériences sont réalisées avec une lampe munie d'un filtre UV, ainsi les échantillons ne sont éclairés que par une lumière dont les photons sont situés dans le domaine du visible. Cela pourrait être un facteur qui explique le faible photocourant généré.

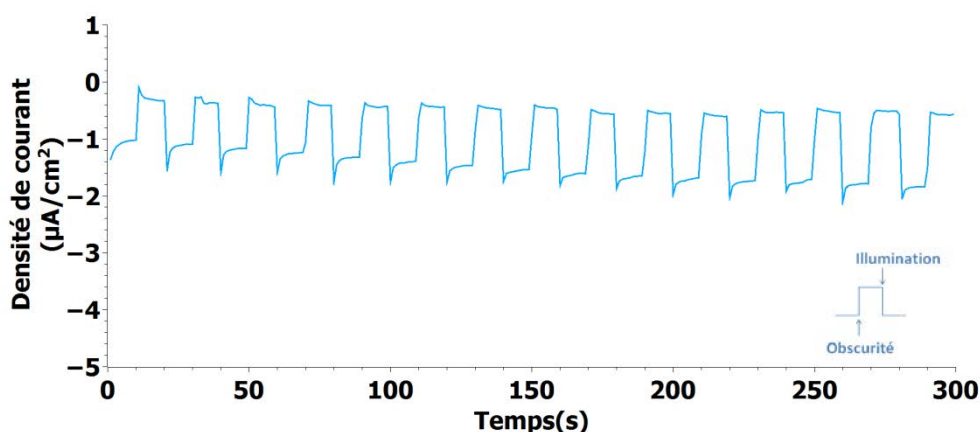


Figure 3.7: Chronoampérométrie à 0V vs RHE de CaTiO_3 non dopé, calciné 1h à 600°C, pH=8.

Nous allons donc vérifier à présent la nature du semiconducteur ainsi que la position de son potentiel de bandes plates en traçant la courbe de Mott-Schottky du titanate de calcium. Pour cela, la capacité du système est mesurée en fonction du potentiel. La courbe $1/C^2$ ($F^{-2} \cdot cm^4$) en fonction du potentiel, est tracée sur la figure 3.8 à une fréquence fixée (1 kHz). Cette courbe suit l'équation :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (3.1)$$

avec C la capacité de la charge d'espace du semiconducteur, q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité dans le vide, ϵ la permittivité relative du semiconducteur, soit $\epsilon = 175$ pour $CaTiO_3$ [10], N_D la quantité de dopants, V le potentiel appliqué, V_{BP} le potentiel de bandes plates, T la température (293K) et k la constante de Boltzmann.

La pente de la partie linéaire de la courbe est positive, ce qui confirme bien que le titanate de calcium est un semiconducteur de type n. De plus, en extrapolant la partie linéaire jusqu'à $1/C^2 = 0$, le potentiel de bandes plates est facilement déterminé (à 25 mV près), soit environ -0,3 V vs RHE. Ce résultat confirme que l'énergie du bas de la bande de conduction de $CaTiO_3$ est supérieure à celle nécessaire pour la réduction des protons.

Enfin, la quantité de dopants est facilement calculée à partir de la pente de la partie linéaire, on obtient environ $1,7 \cdot 10^{14} cm^{-3}$. Cette valeur est relativement faible par rapport aux valeurs classiques rencontrées dans la littérature.

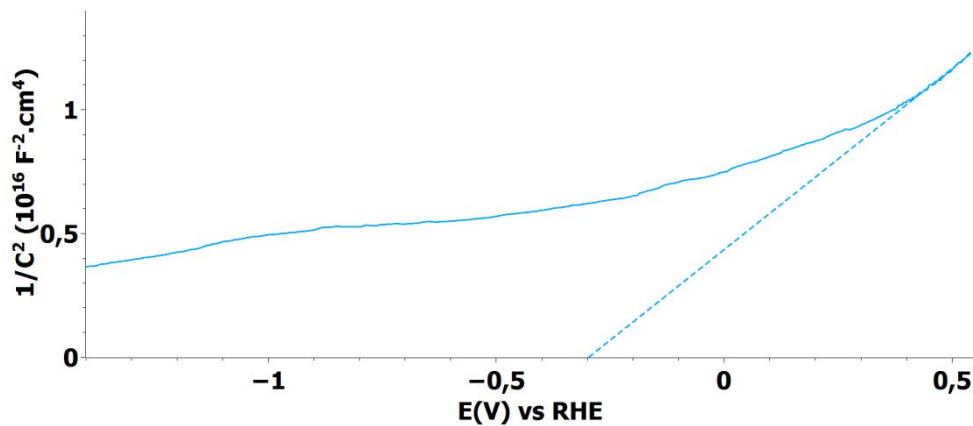


Figure 3.8: Courbes de Mott-Schottky de $CaTiO_3$ non-dopé et calciné à $800^\circ C$, $f=1$ kHz, $pH=6$.

A présent, si on reprend une expression simplifiée du photocourant en fonction du potentiel dans le modèle de Gärtner-Butler, avec l'approximation que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et que la longueur de la zone de charge d'espace sont petites devant la longueur d'absorption des photons (cf. chapitre 1.2.6.f), on a :

$$J_{ph} = q\phi_0\alpha W = q\phi_0\alpha\sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0|V-V_{BP}|}{qN_D}} \quad (3.2)$$

avec q la charge élémentaire de l'électron, ϕ_0 le flux de photons incident, α le coefficient d'absorption optique, W la largeur de la zone de charge d'espace, ε_0 la permittivité dans le vide, ε la permittivité relative du semiconducteur, V le potentiel appliqué, V_{BP} le potentiel de bandes plates et N_D la quantité de dopants.

D'après cette expression, lorsque le potentiel tend vers le potentiel de bandes plates, le photocourant tend vers 0. Or, la courbe de Mott-Schottky a démontré que CaTiO_3 est bien un semiconducteur de type n [11] dont le potentiel de bandes plates est proche de 0V vs RHE, potentiel auquel a été effectuée la chronoampérométrie (figure 3.7). C'est donc un autre facteur qui peut également justifier les faibles valeurs de photocourant obtenus.

En conclusion, nous avons synthétisé par voie sol-gel couplée au dip-coating des films de titanate de calcium qui présentent une porosité malgré l'absence de copolymères à blocs dans la composition du sol initial. Nous avons vérifié qu'il s'agissait bien d'un semiconducteur de type n, dont le potentiel de bandes plates est situé à -0,3V vs RHE, en traçant la courbe de Mott-Schottky. La proximité du potentiel de réduction des protons et du potentiel de bandes plates de CaTiO_3 ne permet pas de photogénérer beaucoup de courant. En effet, le photocourant généré à 0V vs RHE par les films de CaTiO_3 est relativement faible, de l'ordre du microampère par centimètre carré lorsqu'ils sont illuminés en lumière visible. De plus, dans cette gamme de longueurs d'onde, cette pérovskite n'absorbe que peu, voire pas de photons, selon les spectres d'absorbance. Le tracé des courbes de Tauc a révélé que CaTiO_3 possède deux band gaps (> 3 eV), l'un direct égal à environ 3,9 eV et l'autre indirect égal à environ 3,5 eV.

3.2.2 Influence du dopage

Comme nous venons de le voir, CaTiO_3 est un semiconducteur de type n, possédant deux band gaps d'énergie supérieure ou égale à 3,5 eV. Notre objectif à présent est de changer sa nature, en semiconducteur de type p ; ainsi que de diminuer la largeur de sa bande interdite. Notre stratégie est de doper dans un premier temps le titanate de calcium au fer afin de le substituer au titane dans la structure pérovskite. Puis, un co-dopage à l'azote devrait permettre de changer la nature du semiconducteur ainsi que de diminuer le band gap grâce à l'énergie des orbitales de l'azote, plus hautes en énergie que celles de l'oxygène.

a) Dopage au fer

Nous allons tout d'abord commencer par étudier le dopage au fer de CaTiO_3 . Nous avons débuté cette étude en effectuant une analyse préliminaire par microscopie

électrochimique à balayage (SECM) afin de tenter de déterminer le taux de dopage au fer optimal. Puis, nous avons synthétisé des films de CaTiO_3 dopé au fer par voie sol-gel couplée au dip-coating, afin de confirmer ou d'infirmer les résultats obtenus par SECM. L'influence de la mésoporosité ainsi que de la température de calcination ont été également étudiées.

Dans un premier temps, nous avons essayé de connaître le taux optimal de dopage au fer. Pour cela, nous avons utilisé un microdispenseur couplé à la microscopie électrochimique à balayage. Cette technique a été développée par Allen J. Bard [12][13]. Le procédé permet de déposer des spots de différentes compositions espacés d'environ 500-700 μm , à partir de solutions contenant les précurseurs de la pérovskite CaTiO_3 et de Fe_2O_3 pour le dopage au fer, et de connaître rapidement le photocourant généré par chacun des spots. La démarche expérimentale est expliquée plus en détails en annexe. Ce travail a été effectué en collaboration avec Beatriz Puga Nieto, Carlos Sanchez-Sanchez et Vincent Vivier du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), situé à Paris 6.

Pour ce dispositif, l'éthanol est trop volatil par rapport à la durée de dépôt et sa tension superficielle avec le substrat est trop faible pour pouvoir effectuer des dépôts espacés de 500 μm . En conséquence de quoi, on change le solvant de la solution initiale qui contient les précurseurs. Les nouvelles compositions sont reportées dans le tableau 3.2. Nous avons opté pour des solutions principalement composées d'eau comme solvant.

CaTiO_3	TiSE	Fe_2O_3
0,9g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19g TiCl_4	0,8g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
13g H_2O	23g Ethanol	7,4g H_2O
0,4mL TiSE		0,4g HNO_3

Tableau 3.2: Composition des solutions contenant les différents précurseurs pour la synthèse des pérovskites pour la SECM.

Les différents spots sont disposés sur un substrat de quartz recouvert de FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) sur une face. Puis, un traitement thermique d'une heure à 600°C est effectué.

La figure 3.9.a) et c) suivante montre les images MEB des différents spots déposés à l'aide d'un microdispenseur sur le substrat de quartz/FTO avec les taux de dopage théoriques en fer indiqués en bleu. Les spots semblent à première vue homogènes, sauf ceux pour 23% théorique de dopage en fer où il semble qu'il y ait coexistence de deux phases différentes : l'une au centre et l'autre qui forme une couronne autour de cette première phase.

Sur la figure 3.9.e) et f), sont représentées les images SECM obtenues. Les réponses diffèrent selon le taux de dopage en fer. On remarque sur la figure 3.9.e) que les spots deviennent marrons plus foncé quand le taux de dopage augmente. Selon l'échelle qui indique l'intensité du courant, cela signifie que le courant devient plus négatif, sauf sur une couronne autour des spots observée à partir du 15% de dopage en fer théorique. Celle-ci est de couleur verte, ce qui indique que le courant est positif. Il est possible que les spots contiennent non pas un matériau, CaTiO_3 dopé au fer, mais deux matériaux comme par exemple, CaTiO_3 dopé au fer et Fe_2O_3 , semiconducteur de type n qui exhibe un courant

positif. Sur la figure 3.9.f), tous les spots possèdent cette couronne avec un courant positif et le courant au centre des spots diminue progressivement de 17% de dopage théorique en fer à 23%.

Les photocourants obtenus par les différents spots sont résumés sur le graphe de la figure 3.9. Un taux optimal en fer, de 17% théorique, semble se dégager. En effet, le dopage induit deux effets : d'une part, augmenter le taux de dopage permet d'augmenter la conductivité du matériau; d'autre part, cela diminue la largeur de la zone de charge d'espace car celle-ci est inversement proportionnelle à la quantité de dopant. Ces deux effets ont des tendances opposées, c'est pourquoi il existe un compromis, soit un taux de dopage optimal.

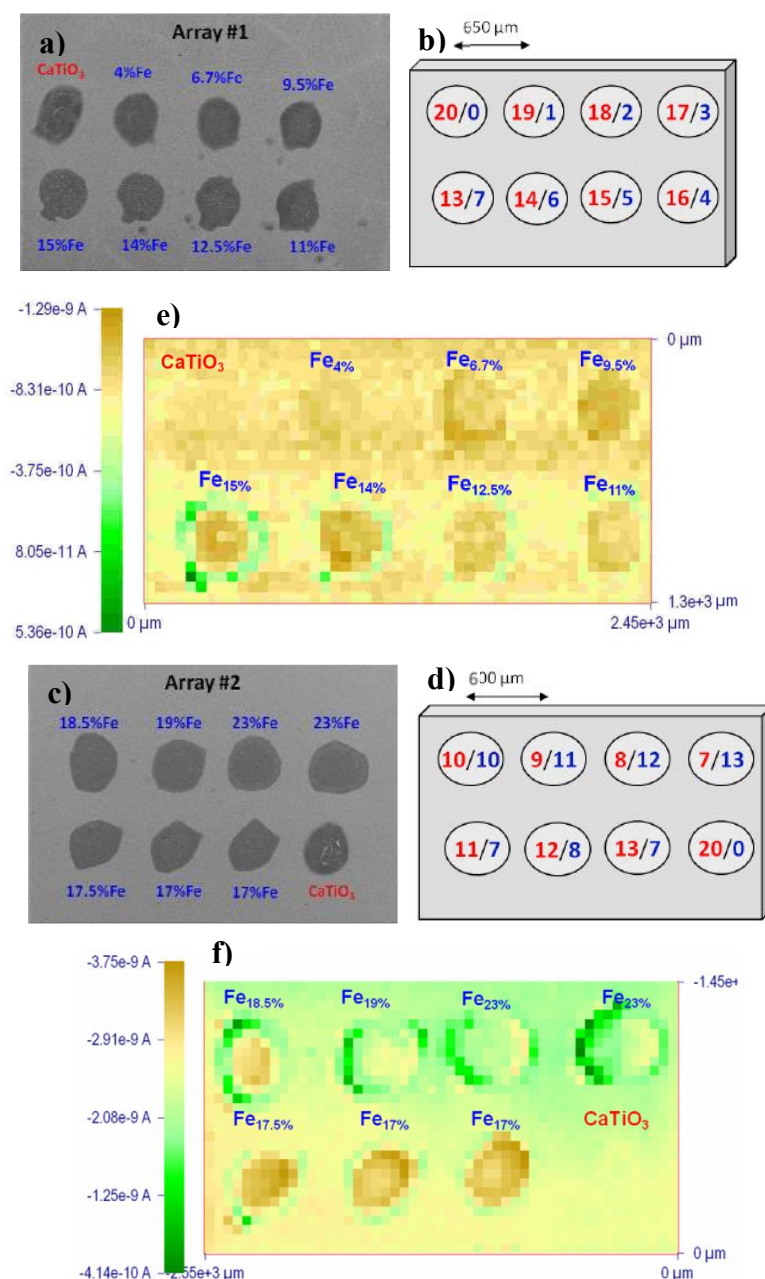


Figure 3.9: a), c) Clichés MEB des différents spots déposés de CaTiO₃ en fonction du taux de dopage en fer

b), d) : Représentation schématique de la distribution des spots indiquant le nombre de gouttes déposées de chaque solution, en rouge la solution contenant les précurseurs pour former CaTiO₃ et en bleu celle pour former Fe₂O₃

e), f): Images SECM de CaTiO₃ dopé à différents pourcentages atomiques en fer, 0,5V vs RHE, pH=6.

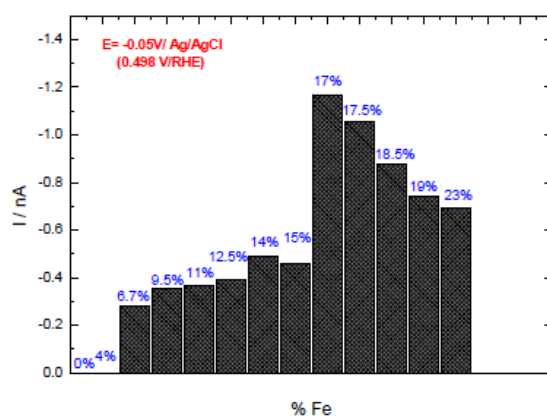


Figure 3.10: Graphe du photocourant de CaTiO_3 en fonction du taux de dopage théorique en fer, 0,5V vs RHE, pH=6.

Après avoir mis en lumière un taux de dopage théorique en fer optimal, nous allons à présent vérifier par analyse dispersive en énergie les taux de dopage expérimentaux.

D'après les tableaux 3.3, il y a clairement un décalage important entre le taux de dopage théorique et celui obtenu expérimentalement. On ne peut donc pas parler réellement de dopage pour des taux aussi élevés, il est plus probable qu'il s'agisse d'un mélange de phases : Fe_2O_3 , CaTiO_3 , CaFeO_3 ou n'importe quelle phase stable possible entre le calcium et le fer.

Fe% _{atom. théorique}	CaTiO_3	Fe _{4%}	Fe _{6,7%}	Fe _{9,5%}	Fe _{11%}	Fe _{12,5%}	Fe _{14%}	Fe _{15%}
Ca/Ti	0,96	1,15	1,48	1,91	2,27	2,60	2,95	3,40
Fe/(Fe+Ti)		0,22	0,37	0,5	0,6	0,65	0,7	0,75

Fe% _{atom. théorique}	CaTiO_3	Fe _{17%}	Fe _{17%}	Fe _{17,5%}	Fe _{18,5%}	Fe _{19%}	Fe _{23%}	Fe _{23%}
Ca/Ti	0,99	4,88	4,80	5,00	6,00	5,50	5,50	5,80
Fe/(Fe+Ti)		0,80	0,81	0,82	0,85	0,87	0,90	0,90

Tableau 3.3: Compositions atomiques des différents spots déposés par EDX.

Nous allons à présent vérifier les résultats obtenus par SECM, en synthétisant différents échantillons par voie sol-gel, couplée au dip-coating. Les compositions testées sont celles avec un taux de « dopage » en fer théorique de 0%, 6%, 17% et 23%, en prenant en compte les taux expérimentaux de dopage obtenus par EDX lors de la synthèse (tableaux 3.3). Dans un souci de simplicité, l'appellation des échantillons par leur taux de « dopage » théorique en fer sera conservée dans la suite de cette partie. Cinq couches sont déposées pour chaque composition sur des substrats de quartz/FTO. L'idée est ainsi de comparer le titanate de calcium non dopé avec une composition avant, après et au niveau de l'optimum obtenu d'après l'étude réalisée en SECM.

La cristallinité ainsi que le nombre de phases sont vérifiés par diffraction des rayons X. Le pic principal de diffraction (110) de CaTiO_3 est présent sur chacun des diffractogrammes, bien que son intensité soit relativement faible par rapport aux pics du substrat présents sur les différents diffractogrammes. Le zoom sur le pic de diffraction

principal (110) de CaTiO_3 semble montrer un léger décalage vers la gauche avec l'augmentation du taux de fer, qui pourrait correspondre à une substitution du titane par le fer. La qualité des diffractogrammes n'est pas assez bonne pour le confirmer à 100% et ne permet pas d'obtenir une estimation de la taille des cristallites. De plus, aucun nouveau pic de diffraction n'est apparu sur les diffractogrammes avec l'augmentation du taux de fer dans la composition du sol initial. Ainsi, il semble qu'aucune nouvelle phase ne soit apparue dans la composition des électrodes. En effet, l'hématite par exemple, qui était une nouvelle phase hypothétique composant certains spots en SECM, est cristallisée à 800°C donc on devrait voir ses pics de diffraction, ce qui n'est pas le cas.

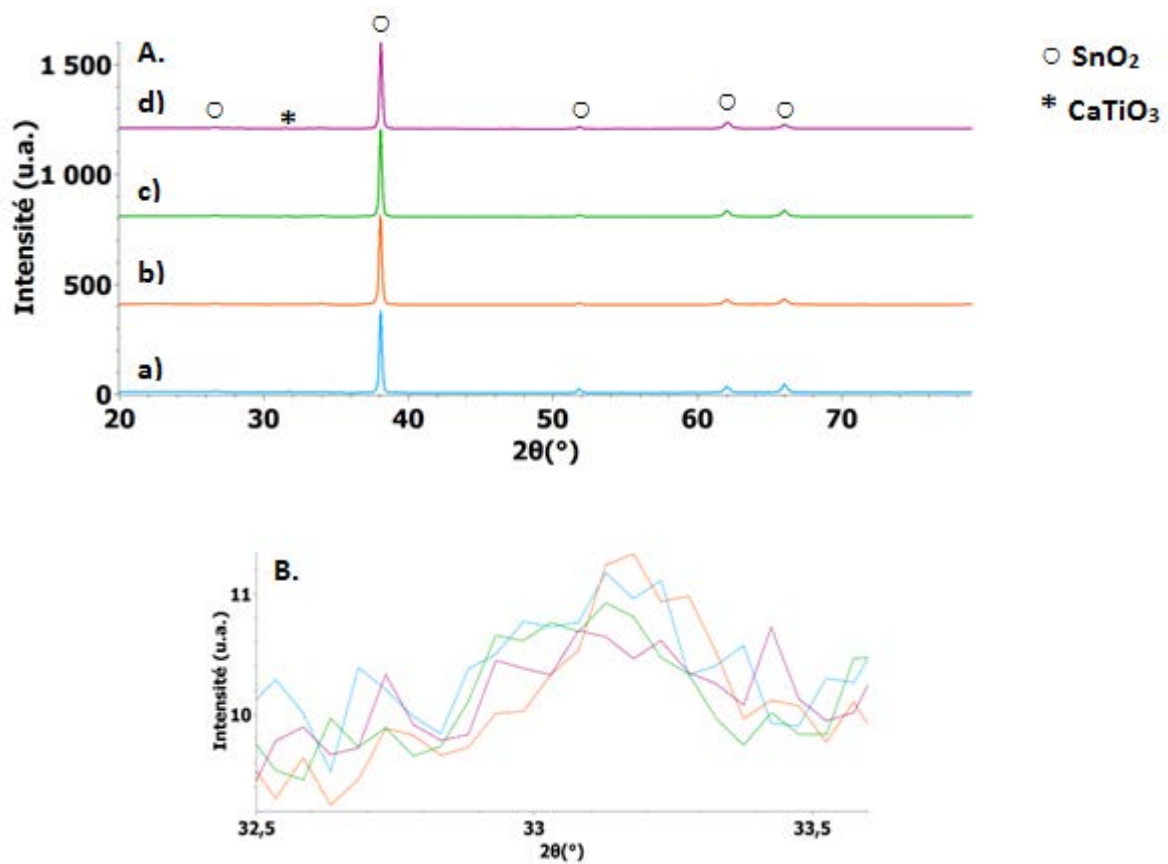


Figure 3.11: A) Diffractogrammes de CaTiO_3 a) non dopé, en bleu, et dopé au fer, b) à 6% atom. en orange, c) à 14% atom. en vert et d) à 23% atom. en violet, calcination à 800°C. B) Zoom sur le principal pic de diffraction (110) des diffractogrammes de la figure A.

La surface des différents échantillons est ensuite analysée par microscopie électronique à balayage (figure 3.12). Les clichés SEM-FEG montrent que la surface des échantillons évolue en fonction du taux de dopage en fer. Le réseau se densifie avec l'augmentation du taux de fer dans la composition du sol initial, la porosité disparaissant progressivement. L'ajout de fer dans la composition du sol modifie donc la calcination des électrodes.

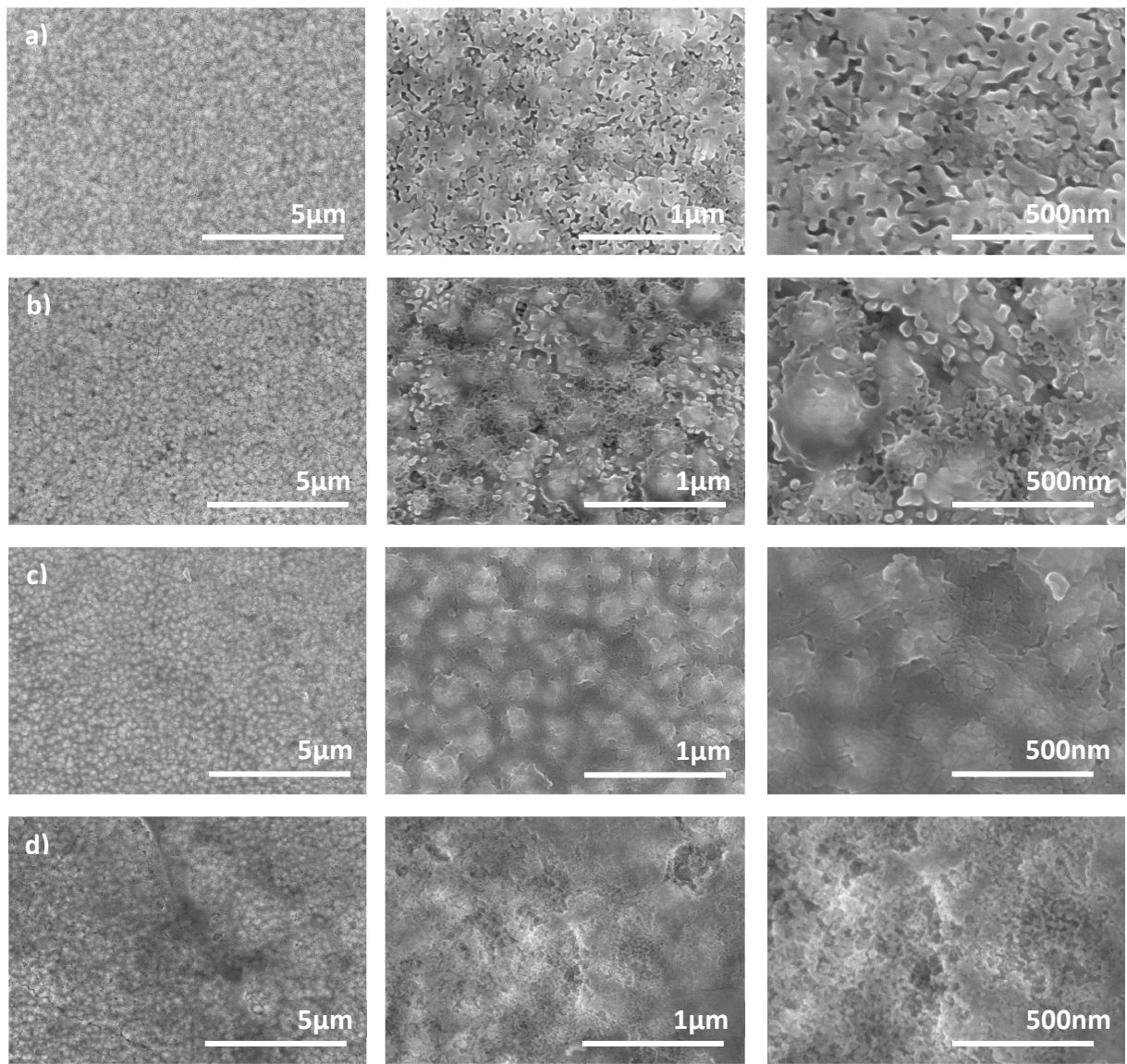


Figure 3.12: Clichés SEM-FEG de CaTiO_3 « dense » calciné à 600°C a) non dopé et dopé théoriquement à b) 6% en fer, c) 17% en fer, d) 23% en fer.

Voyons l'influence de l'augmentation du taux de fer sur les propriétés optiques. Les spectres d'absorbance de la figure 3.13 révèlent que l'absorbance est légèrement meilleure dans le domaine du visible avec l'augmentation du taux de dopage en fer. Ainsi le gap diminue lorsqu'on augmente le taux de fer. En effet, le niveau de Fe^{3+} est situé au-dessus de la bande de valence de CaTiO_3 , ainsi les transitions du niveau du fer vers la bande de conduction de CaTiO_3 sont d'énergie inférieure à la largeur de bande interdite de CaTiO_3 , ce qui explique la diminution du band gap observée en absorbance.

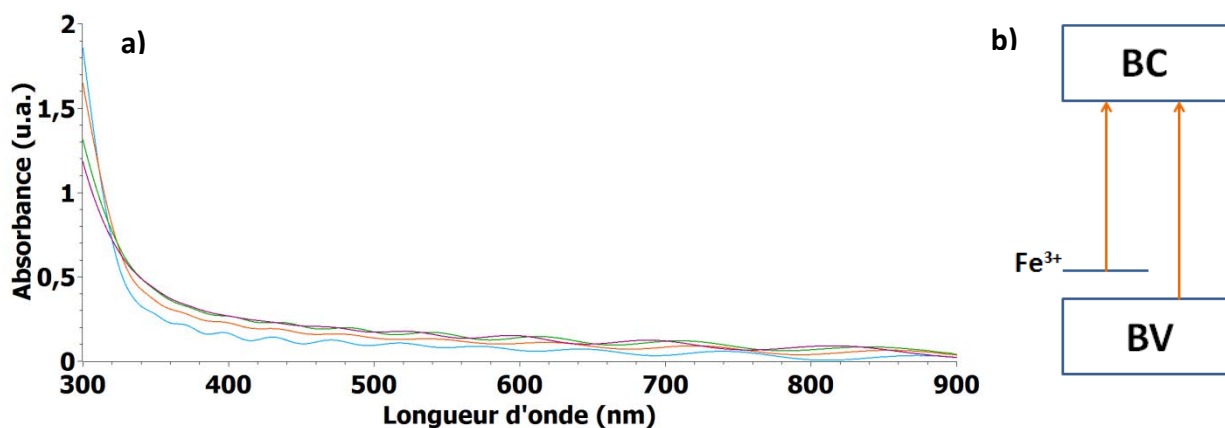


Figure 3.13: a) Courbes d'absorbance de CaTiO_3 « dense », calciné 1h à 600°C , en fonction du taux de dopage au fer : 0% Fe (en bleu), 6% Fe (en orange), 17% Fe (en vert) et 23% Fe (en violet), b) Représentation schématique des transitions possibles après illumination de CaTiO_3 dopé au fer.

Enfin, nous avons mesuré le photocourant généré par chacune de ces électrodes en fonction du taux de dopage en fer, à partir d'une chronoampérométrie à 0V vs RHE.

Le photocourant à 0V vs RHE du titanate de calcium est tracé en fonction du taux de fer théorique sur la figure 3.14. Il y a bien une augmentation du photocourant cathodique, probablement due à la diminution du gap avec l'augmentation du taux de fer. Cependant, l'augmentation est continue. Aucun optimum n'est observé et les photocourants sont encore très faibles. En effet, les largeurs de bandes interdites ne permettent toujours pas d'absorber beaucoup de photons situés dans le domaine du visible. Or, la lampe qui éclaire les échantillons est munie d'un filtre UV.

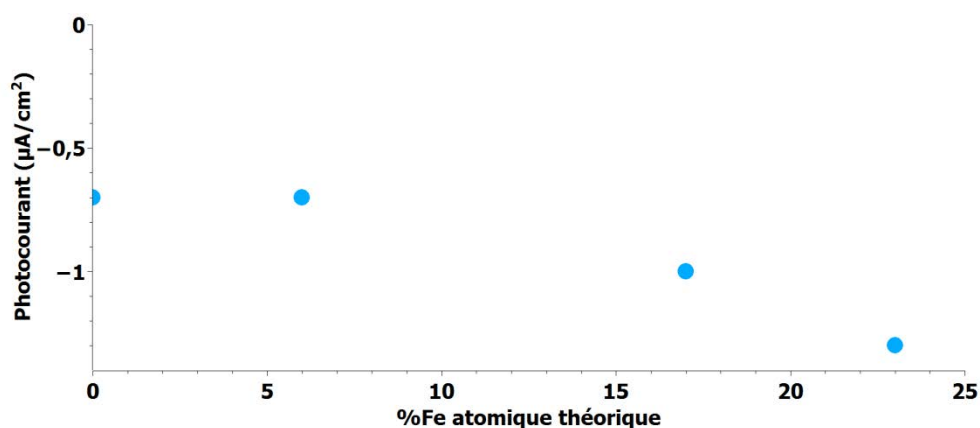


Figure 3.14: Courbe du photocourant de CaTiO_3 en fonction du taux de dopage théorique en fer, 0V vs RHE, pH=6.

Ainsi, la microscopie électrochimique à balayage nous a permis d'effectuer un balayage rapide en mesure de courant, dans l'obscurité et sous illumination, de spots sur lequel étaient déposées différentes quantités de précurseurs de CaTiO_3 et de Fe_2O_3 . Un extremum a été trouvé en termes de photocourant. Nous avons donc tenté de retrouver ce

résultat à plus grande échelle en synthétisant des échantillons sous forme de films par voie sol-gel, à partir de compositions utilisées en SECM, couplée au dip-coating. Tout d'abord, une seule phase est présente sur les diffractogrammes des différents échantillons testés. Ainsi, l'hypothèse d'électrodes multi-phases semble invalidée. La largeur de bande interdite diminue, tandis que le photocourant augmente (bien que les valeurs obtenues soient encore très faibles), avec l'augmentation du taux de fer. Aucun optimum n'est obtenu via cette voie de synthèse. Pourtant, plusieurs tests ont été effectués afin de retrouver les résultats obtenus en SECM, sans succès. Il faudrait donc refaire également l'expérience en SECM.

A présent, nous allons tester un taux de dopage en fer plus faible : 3% atomique. Le but est de s'assurer que nous sommes bien en présence de CaTiO_3 dont le titane peut être substitué par le fer, et non d'une potentielle nouvelle phase, comme CaFeO_3 par exemple, lorsque les taux de « dopage » expérimentaux sont supérieurs à 50%, comme cela a été étudié précédemment.

L'analyse des différents échantillons est toujours vérifiée par analyse dispersive en énergie afin que le rapport entre le calcium et le titane soit toujours proche de 1, et que le taux de dopage au fer soit proche de 3% atomique. La figure 3.15 montre une partie du spectre obtenu en analyse dispersive en énergie pour un échantillon de titanate de calcium dopé au fer. Un pic correspondant au fer apparaît mais dont l'intensité est très faible par rapport au calcium et au titane car celui-ci ne représente que 3% atomique.



Figure 3.15: Zoom sur une partie du spectre d'analyse dispersive en énergie de CaTiO_3 dopé au fer.

De plus, nous allons ajouter un copolymère à blocs, le PIB-b-PEO, au sol initial afin de tenter de créer de la mésoporosité pour augmenter l'interface électrode/électrolyte.

Les échantillons ont été synthétisés sur des substrats de silicium, il est donc impossible de voir les pics de diffraction de CaTiO_3 . En effet, ceux-ci sont positionnés à peu près aux mêmes angles que ceux du silicium. Or, l'épaisseur de la couche de CaTiO_3 est de l'ordre de 100 nm ainsi, l'intensité des pics de la pérovskite est négligeable par rapport aux intensités des pics du substrat. Cependant, sachant que la température de calcination est de 800°C et qu'on a vu précédemment que les échantillons étaient cristallins à 600°C, nous allons supposer qu'ils le sont également.

La surface des échantillons de titanate de calcium dopé au fer « denses » et « mésoporeux » est analysée en microscopie électronique à balayage. Les clichés SEM-FEG de la figure 3.16 révèlent des surfaces sensiblement différentes, en fonction de la présence ou non de copolymères à blocs dans le sol de départ. En effet, la surface du titanate de calcium « dense » se présente sous la forme de gros grains de plusieurs centaines de nanomètre, reposant sur une fond continu dont la taille des grains est nettement plus faible et qui semble mésoporeux. A l'inverse, l'échantillon « mésoporeux » présente une structure sous forme de serpentins avec des amas uniformément répartis sur toute la surface.

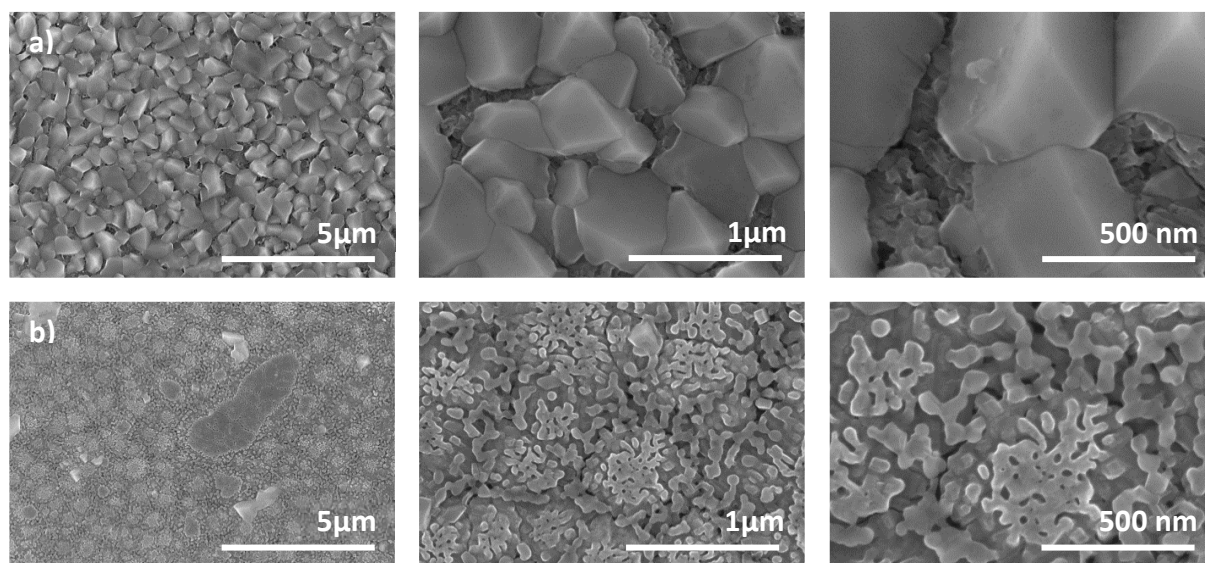


Figure 3.16: Clichés SEM-FEG de CaTiO_3 dopé au fer (3% atom.) calciné pendant 30 min à 800°C a) « dense » et b) « mésoporeux ».

Nous allons donc déterminer laquelle de ces deux surfaces permet d'obtenir le meilleur photocourant, sachant qu'il s'agit du même matériau mais avec une mésostructure différente. Les courbes courant-tension sont obtenues en alternant les périodes dans l'obscurité et sous éclaircissement à des potentiels cathodiques et anodiques, afin de comparer les photocourants obtenus au potentiel de réduction des protons et à celui d'oxydation de l'eau. Ainsi, bien que les surfaces soient sensiblement différentes, les courbes courant-tension obtenues sont similaires, comme on peut le voir sur la figure suivante 3.17. Les densités de courant anodiques sont clairement plus importantes que les densités de courant cathodiques pour les deux types d'échantillons. Ainsi, le titanate de calcium dopé au fer semble toujours présenter un caractère plutôt de type n.

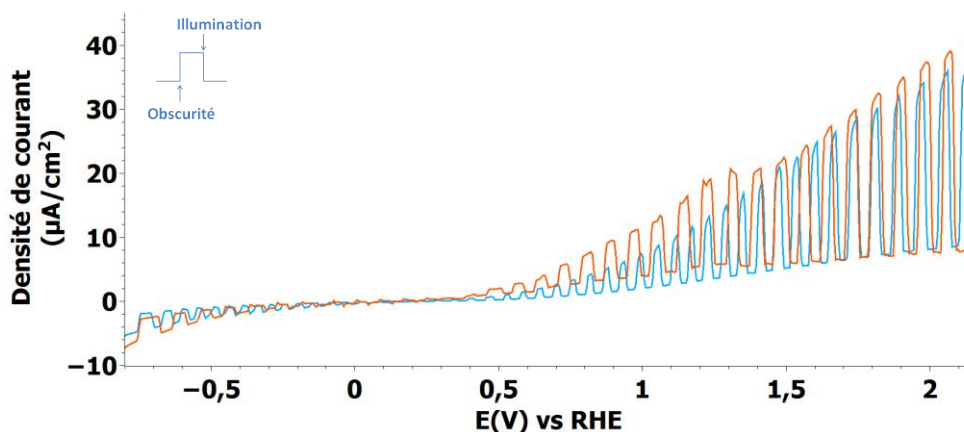


Figure 3.17: Caractéristique courant-tension de CaTiO_3 dopé au fer « dense » (en bleu) et « mésoporeux » (en orange) calciné à 800°C , $\text{pH}=8$, $v=20 \text{ mV/s}$.

Sachant que la différence de photocourant est négligeable entre les deux types d'électrodes, i.e. avec et sans copolymères à blocs présents au sein du sol initialement, nous nous concentrerons dans la suite de cette partie sur les échantillons « denses ».

L'influence de la température de calcination sur les propriétés structurales et électriques des échantillons de CaTiO_3 dopé au fer (3% atom.) est à présent étudiée. Ainsi, après avoir déposé cinq couches par dip-coating sur un substrat de silicium, les échantillons sont calcinés à 800°C ou 900°C .

En diffraction des rayons X, il est toujours impossible de voir les pics de diffraction de CaTiO_3 (surtout le pic principal (110) situé à $2\theta=33,5^\circ$) car ceux-ci sont positionnés aux mêmes angles que ceux du silicium dont l'intensité est nettement plus importante. Cependant, sachant que les diffractogrammes de la figure 3.11 ont confirmé la présence de CaTiO_3 et son état cristallin après avoir été calciné à 600°C , nous supposons qu'après une calcination à 800°C ou 900°C , le titanate de calcium est bien cristallin.

La surface des échantillons est ensuite analysée par microscopie électronique à balayage. Le titanate de calcium « dense » dopé au fer et calciné à 800°C et 900°C présente en surface de gros grains aux deux températures de calcination (cf. figure 3.18). La différence est qu'à 900°C la surface de la couche de FTO du substrat apparaît sous les grains. Ainsi, la croissance des grains serait plus importante à 900°C car toute la couche constituant un fond continu à 800°C a disparu sur les clichés de l'électrode calcinée à 900°C .

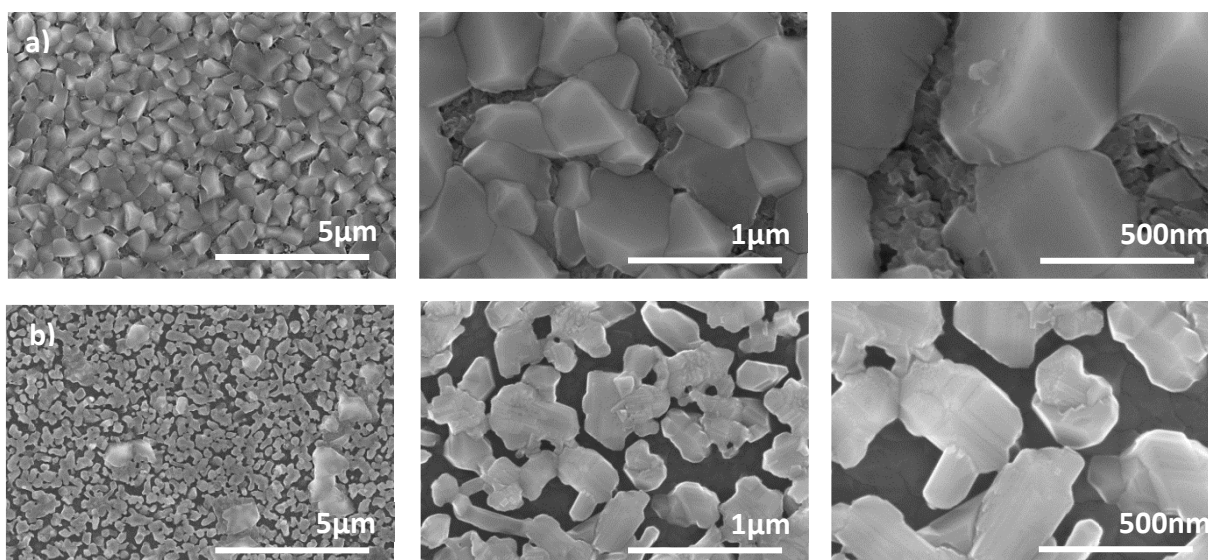
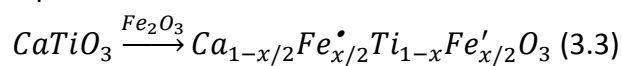


Figure 3.18: Clichés SEM-FEG de CaTiO_3 « dense » dopé au fer (3% atom.) et calciné pendant 30 min à a) 800°C et b) 900°C (en ligne).

De plus, la composition des échantillons est vérifiée par analyse dispersive en énergie, afin de toujours obtenir un rapport Ca/Ti proche de 1 et un taux de fer au sein de l'électrode de 3% atomique.

Enfin, la caractéristique courant-tension du titanate de calcium dopé au fer (3% atom.) est tracée sur la figure 3.19, en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination, afin de connaître le photocourant généré par les électrodes dopées au fer et calcinées à différentes températures. Il est clair que pour les deux températures de calcination, le photocourant est plus important côté anodique que cathodique. Cela indique que le dopage au fer ne permet apparemment pas de changer la nature du semiconducteur. De plus, le photocourant s'annule à environ 0,3V vs RHE, or, d'après le modèle de Gärtner-Butler, celui-ci s'annule lorsque le potentiel est égal au potentiel de bandes plates. On en déduit que CaTiO_3 dopé au fer (3% atom.) est donc toujours un semiconducteur de type n. Ce résultat pourrait s'expliquer par une autocompensation des charges, i.e. le fer substitue le titane ainsi que le calcium pour compenser le déficit de charge créée, au lieu de créer des lacunes d'oxygène, selon l'équation suivante :



En outre, le photocourant est 6 fois supérieur pour CaTiO_3 calciné à 800°C qu'à 900°C, à 1,23V vs RHE. Cela peut être dû au fait que la couche ne recouvre pas toute la surface du substrat à 900°C, comme on a pu le voir sur les clichés SEM-FEG de la figure 3.18, ou bien à une moins bonne interface électrode/électrolyte par exemple.

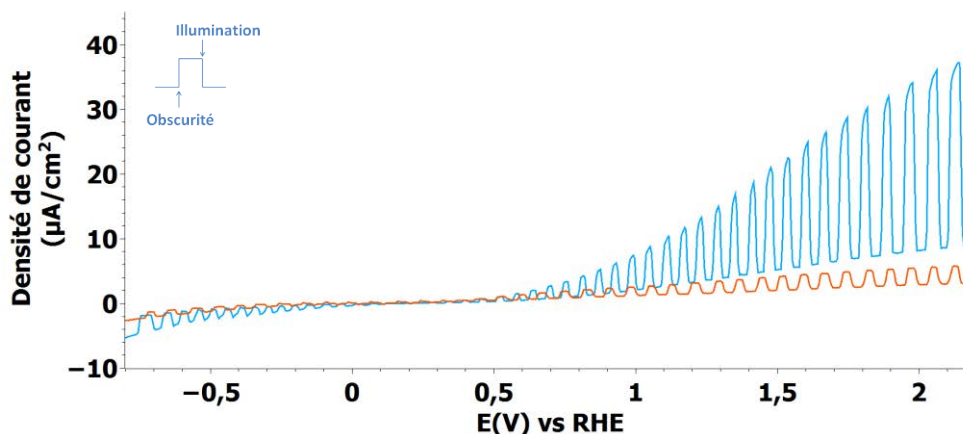


Figure 3.19: Caractéristique courant-tension de CaTiO_3 « dense » dopé au fer, calciné à 800°C (en bleu) et 900°C (en orange), $\text{pH}=8$, $v=20$ mV/s.

Ainsi, il semble préférable de calciner les électrodes plutôt à 800°C qu'à 900°C pour les électrodes uniquement dopées au fer.

En conclusion, nous avons démontré que le dopage au fer du titanate de calcium induit une diminution de la largeur de bande interdite, ce qui permet d'absorber des photons à de plus grandes longueurs d'onde. Cependant, le comportement des électrodes semblent toujours caractéristique d'un semiconducteur de type n. En effet, le photocourant généré aux potentiels anodiques est nettement supérieur à celui généré aux potentiels cathodiques et le potentiel de bandes plates semble proche de 0V vs RHE, comme dans le cas de CaTiO_3 non dopé. Une explication pourrait être l'autocompensation avec la substitution du titane ainsi que du calcium par le fer.

b) Co-dopage au fer et à l'azote

Après avoir dopé des échantillons au fer, nous allons à présent les doper également à l'azote. En effet, le dopage au fer a révélé une diminution de la largeur de bande interdite. Nous allons donc conserver cette propriété et tenter de changer le comportement du semiconducteur en substituant les atomes d'oxygène par des atomes d'azote.

Expérimentalement, les échantillons ont été synthétisés par voie sol-gel, couplée au dip-coating, puis calcinés à 800°C ou 900°C pour cristalliser le titanate de calcium. Ensuite, un traitement thermique à la même température a été effectué sous ammoniac afin de doper les échantillons à l'azote. La nitruration a été réalisée en collaboration avec Franck Tessier de l'Université de Rennes.

Dans ce paragraphe seuls les résultats à 900°C seront présentés car c'est à cette température que le meilleur photocourant est obtenu, probablement grâce à un plus fort taux de dopage en azote.

La plupart des expériences ont été réalisées sur substrat de silicium. (En effet, lorsque le dopage à l'azote est effectué sur substrat de quartz recouvert de FTO sur une face, l'azote s'insère également dans la couche de FTO non recouverte par la couche de CaTiO_3 et perd toute conductivité. Il est donc impossible ensuite d'effectuer des mesures en électrochimie.) On ne peut donc pas voir les pics de diffraction de CaTiO_3 en diffraction des rayons X, les pics principaux de diffractions étant situés aux mêmes angles que celles du silicium.

De plus, les diffractogrammes obtenus sur quartz-FTO présente une forte bosse due au caractère amorphe du quartz, il est donc quasi-impossible de voir les pics après dopage à l'azote. Des analyses avec une meilleure résolution devraient être effectuées afin de surmonter ce problème. Cependant, sachant que le titanate de calcium calciné à 600°C précédemment était cristallin, on en conclut qu'après deux traitements thermiques à 900°C , il est bien cristallin.

La surface du titanate de calcium dopé au fer et à l'azote et calciné à 900°C est analysée par microscopie électronique à balayage. Sur les clichés SEM-FEG de la figure 3.20, la surface du titanate de calcium est composée de gros grains, dont certains semblent présenter encore de la porosité. Le dopage à l'azote ne modifie pas la morphologie de la couche, puisqu'elle est semblable à celle observée avant dopage.

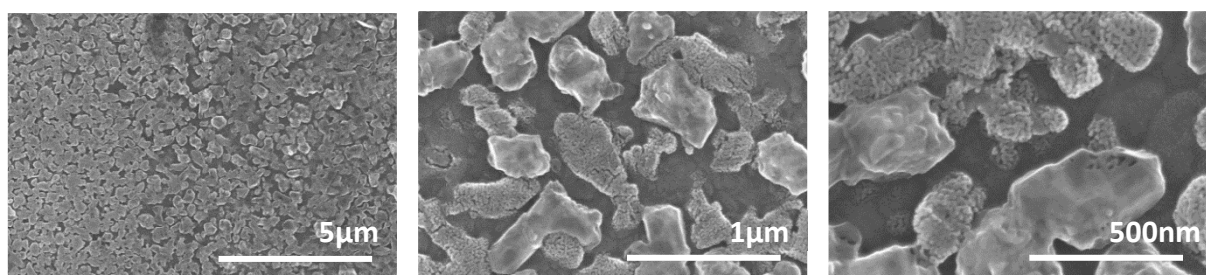


Figure 3.20: Clichés SEM-FEG de CaTiO_3 dense dopé au fer et à l'azote, calciné à 900°C .

L'épaisseur totale des cinq couches déposées par dip-coating est mesurée grâce à des clichés obtenus en microscopie électronique à balayage sur des échantillons coupés en tranche. Celle-ci est relativement faible et mesure environ 100 nm. Ce qui explique la faible intensité des pics de diffraction de la figure 3.11.

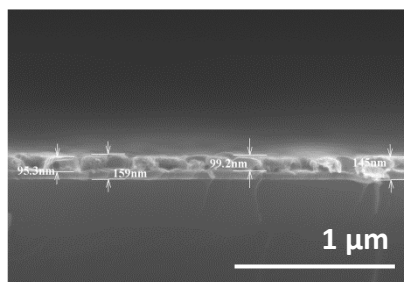


Figure 3.21: Clichés SEM-FEG en tranche de CaTiO_3 dense dopé au fer et à l'azote, calciné à 900°C .

Enfin, l'analyse dispersive en énergie permet de confirmer la présence d'azote au sein des couches. En effet, la figure 3.22 représente un agrandissement de la partie intéressante du spectre obtenu, sur laquelle est apparu le pic caractéristique de l'azote après dopage. Le pic du fer de faible intensité est également présent. Cela confirme bien l'insertion des deux ions au sein de la structure pérovskite. Il s'agit d'une analyse purement qualitative car il est impossible de quantifier la quantité d'azote, à cause d'une mauvaise déconvolution des pics par le logiciel.

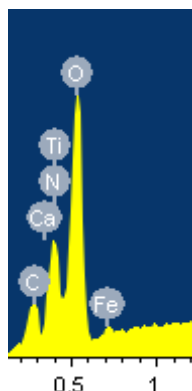


Figure 3.22: Zoom sur une partie du spectre EDX de CaTiO_3 dopé au fer et à l'azote.

Les mesures d'absorbance sont ensuite effectuées grâce à des dépôts effectués sur substrat de quartz recouvert de FTO sur une face. La figure 3.23 montre l'évolution des spectres d'absorbance de CaTiO_3 en fonction du dopage au fer, puis au fer et à l'azote. Il y a clairement une amélioration de l'absorbance dans le domaine du visible après dopage à l'azote.

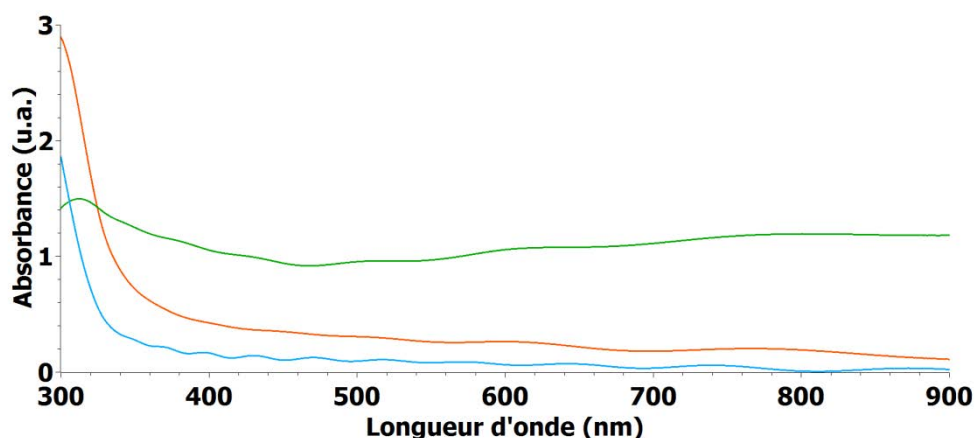


Figure 3.23: Courbes d'absorbance de CaTiO_3 « dense » non dopé (en bleu), dopé à au fer (en orange) et dopé au fer et à l'azote (en vert), calciné à 900°C .

Les courbes de Tauc sont tracées, à partir des spectres d'absorbance, pour CaTiO_3 dopé au fer et à l'azote (figure 3.24). Deux band gaps sont obtenus comme décrit dans la littérature [9], le plus faible est indirect et le plus grand est direct, d'après l'extrapolation de la partie linéaire et l'intersection avec l'axe des abscisses. Dans le cas du titanate de calcium dopé au fer et à l'azote, la mesure du band gap direct est difficile à obtenir, mais il semble qu'il soit tout de même plus faible que pour CaTiO_3 ou CaTiO_3 dopé

au fer. Ainsi, la tendance observée est qu’avec le dopage à l’azote, la largeur de bande interdite du titanate de calcium diminue, certainement grâce à la position des orbitales de l’azote, plus hautes en énergie que celles de l’oxygène.

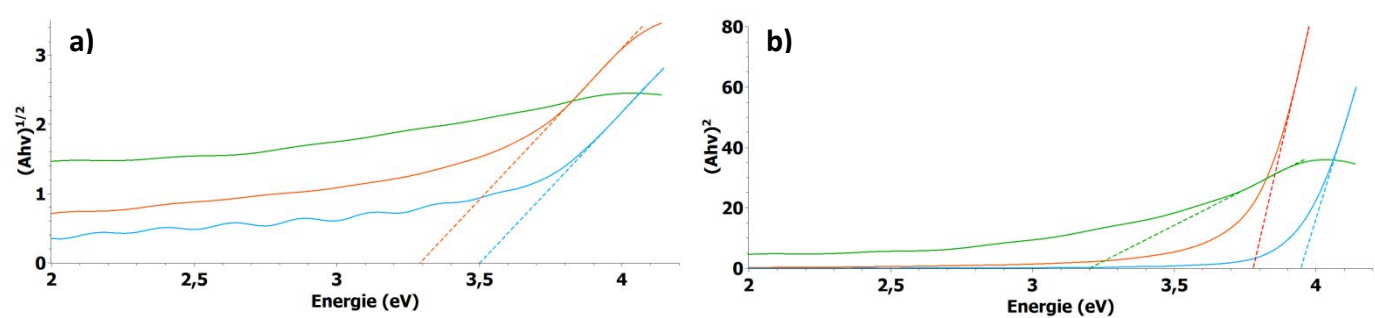


Figure 3.24: Courbe de Tauc de CaTiO₃ non dopé (en bleu), dopé au fer (en orange) et dopé au fer et à l’azote (en vert), calciné à 900°C (600°C pour CTO), a) transition indirecte, b) transition directe.

Matériau	CaTiO ₃	CaTiO ₃ + 3%Fe	CaTiO ₃ + 3%Fe + %N
Gap indirect (eV)	3,5	3,3	
Gap direct (eV)	3,9	3,8	3,2

Tableau 3.4: Valeurs de largeur de bande interdite de CaTiO₃ dopé au fer et à l’azote.

Enfin, une chronoampérométrie à 0V vs RHE, en alternant les périodes dans l’obscurité et sous illumination toutes les dix secondes, est effectuée afin de connaître le photocourant généré par le titanate de calcium dopé au fer et à l’azote. La comparaison des courbes obtenues pour CaTiO₃ sans dopage, puis avec dopage au fer et à l’azote révèle que le meilleur photocourant est obtenu avec le co-dopage au fer et à l’azote. En effet, le dopage au fer permet d’augmenter le photocourant, probablement grâce à une largeur de bande interdite plus faible. Lors du co-dopage à l’azote, l’augmentation est plus importante car le band gap diminue encore, permettant ainsi à l’électrode d’absorber des photons dans le domaine du visible. Les valeurs de photocourant demeurent encore relativement faibles car, entre autres, la lumière incidente est située uniquement dans le visible (lampe munie d’un filtre UV) et l’épaisseur de l’électrode est faible (environ 100 nm).

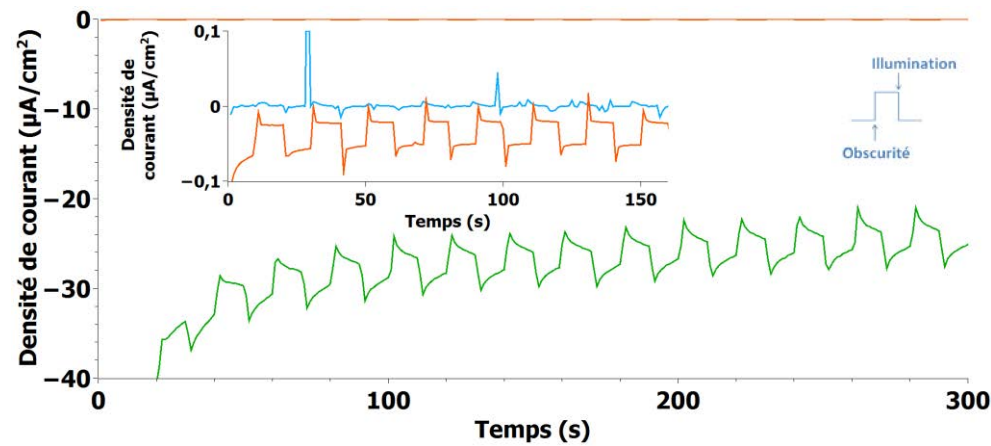


Figure 3.25: Chronoampérométrie à 0V vs RHE de CaTiO₃ « dense » non-dopé (en bleu), dopé au fer (en orange) et dopé au fer et à l’azote (en vert), pH=6.

0V vs RHE	CaTiO ₃ + 3% Fe	CaTiO ₃ + 3%Fe + %N
Photocourant à l'équilibre (μA/cm ²)	-0,03	-1,7
Photocourant transitoire (μA/cm ²)	-0,08	-6,7

Figure 3.5: Valeurs de photocourant de CaTiO₃ dense dopé au fer et à l'azote, à 0V vs RHE et pH=6.

Pour terminer cette étude, nous allons vérifier si le co-dopage a permis de changer la nature du semiconducteur. Pour cela, la courbe de Mott-Schottky ($1/C^2 = f(E)$) est tracée sur la figure 3.26. L'extrapolation de la partie linéaire ($1/C^2=0$) permet d'accéder à plusieurs informations importantes. Tout d'abord, la pente de cette partie linéaire est négative. Pour rappel, dans le cas de CaTiO₃ non dopé, la pente était positive. Ainsi, le titanate de calcium dopé au fer et à l'azote est un semiconducteur de type p. Nous sommes donc parvenus à changer la nature du semiconducteur de type n à type p grâce au co-dopage. De plus, le potentiel de bandes plates a été translaté des potentiels négatifs aux potentiels positifs. Le potentiel de bandes plates obtenu grâce à l'intersection avec l'axe des abscisses (à 25 mV près) est d'environ 2,9 V vs RHE. En effet, la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote est probablement compensée par des trous, ce qui pourrait expliquer ce changement de nature du semiconducteur. Enfin, la quantité de dopants peut être calculée à partir de la pente de la partie linéaire. La valeur obtenue est relativement faible par rapport aux valeurs habituelles dans la littérature (cf. tableau 3.6).

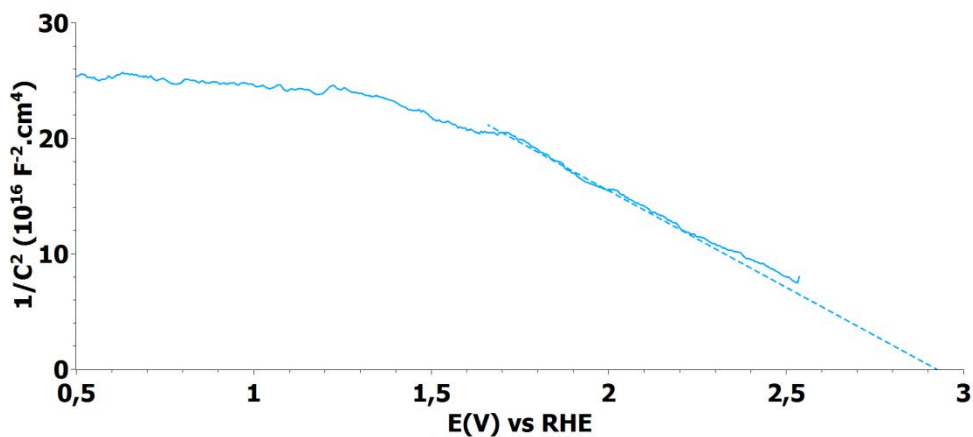


Figure 3.26: Courbes de Mott-Schottky de CaTiO₃ dopé au fer (3% atom.) et à l'azote, calciné à 800°C, f=1 kHz, pH=6.

Echantillon	CaTiO ₃	CaTiO ₃ + 3%Fe + %N
Potentiel de bandes plates (V vs RHE)	-0,34	2,9
Quantité de dopants (cm ⁻³)	$1,7 \cdot 10^{14}$	$4,9 \cdot 10^{12}$

Tableau 3.6: Valeurs du potentiel de bandes plates et de la quantité de dopants de CaTiO₃ non dopé et dopé au fer et à l'azote.

En conclusion, l'étude du dopage au fer puis du co-dopage au fer et à l'azote du titanate de calcium a permis de mettre en lumière une diminution de la largeur de bande interdite grâce à l'introduction de dopants. Le niveau de Fe³⁺ est situé au-dessus de la bande

de valence de CaTiO_3 , la transition de ce niveau vers la bande de conduction de CaTiO_3 est moins énergétique que celle depuis sa bande de valence. Cela permet une augmentation du photocourant, mais ne change pas la nature du semiconducteur probablement car c'est un mécanisme d'autocompensation qui a lieu, à la place d'une compensation par lacunes d'oxygène lors de l'introduction du fer dans la structure pérovskite. Le co-dopage au fer et à l'azote diminue encore la largeur de bande interdite, grâce à l'énergie des orbitales de l'azote, plus hautes en énergie que celles de l'oxygène. De plus, le photocourant cette fois-ci est nettement meilleur que sans dopage ou avec le dopage au fer seul, bien que celui-ci demeure relativement faible (quelques microampères par cm^2). Enfin, ce co-dopage a permis de changer la nature de CaTiO_3 en semiconducteur de type p. Il est donc désormais possible de l'utiliser comme photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau. Il reste néanmoins un travail d'optimisation à effectuer à la fois sur la composition de l'électrode (quantité de dopants) ainsi que sur la mésostructure de l'électrode afin d'augmenter l'interface électrode/électrolyte, pour que ce matériau présente de meilleurs photocourants.

3.3 Etude du titanate de baryum

Après avoir étudié le titanate de calcium, nous nous sommes intéressés à un autre titanate, BaTiO_3 . D'après l'article de Castelli et al., il présente des caractéristiques intéressantes en termes de positions de bandes, de largeur de bande interdite et de stabilité, à exploiter pour la photoréduction des protons. Le titanate de baryum non dopé sera étudié dans un premier temps. Puis, un dopage au fer sera réalisé afin de tenter de diminuer la largeur de sa bande interdite. Enfin, un co-dopage au fer et à l'azote sera effectué dans le but de diminuer à nouveau le band gap ainsi que de changer la nature du semiconducteur.

3.3.1. BaTiO_3 non dopé

Le titanate de baryum non dopé a été étudié dans un premier temps. Les échantillons ont été synthétisés d'après un protocole mis au point au laboratoire (LCMCP) par Mickaël Boudot [14], par voie sol-gel, couplée au dip-coating (cf. partie 3.1). Le sol contient 0,28 g de F127, les électrodes synthétisées seront donc « mésoporeuses », sous forme de film composé de cinq couches sur un substrat de silicium ou de quartz recouvert de FTO. Enfin, les échantillons seront calcinés à 600°C, 800°C ou 900°C.

La phase pérovskite, ainsi que la cristallinité de BaTiO_3 en fonction de la température de calcination sont vérifiées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de la figure 3.27 révèlent bien les différents pics de diffraction caractéristiques du titanate de baryum, dont l'intensité augmente avec la température de calcination. Aucun autre pic de diffraction n'est présent, hormis ceux du substrat, ainsi nous avons bien synthétisé le titanate de baryum pur et il est cristallin.

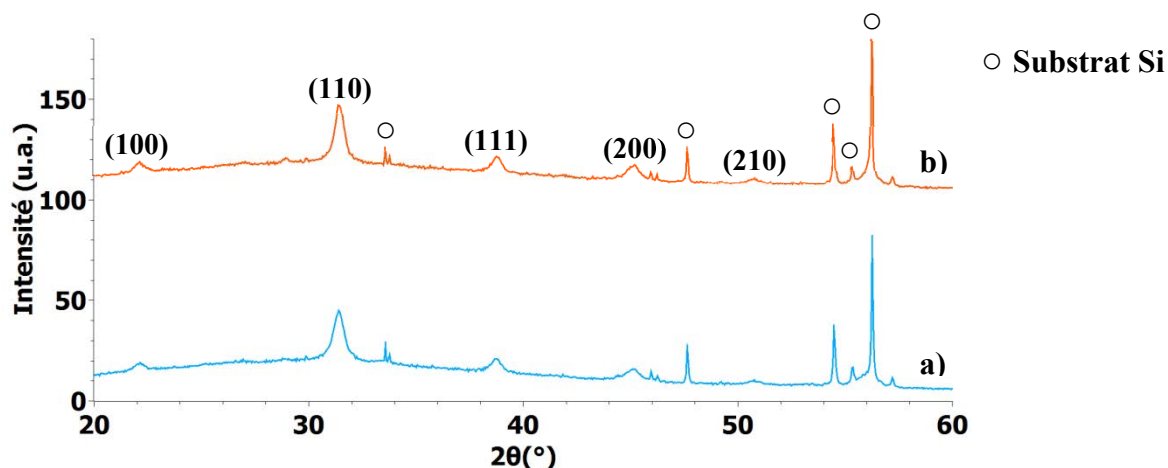


Figure 3.27: Diffractogrammes de BaTiO₃ non dopé calciné pendant 1h a) à 800°C et b) 900°C. Les principaux pics de diffraction de SrTiO₃ sont indexés par leur plan [15].

La taille des cristallites t est calculée à partir des diffractogrammes grâce à l'équation de Scherrer [16]:

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

avec λ la longueur d'onde incidente du cuivre (0,154 nm), β la largeur intégrale du pic (en radians) et θ la moitié de l'angle de Bragg.

La différence de taille des cristallites avec la température n'est pas significative, avec une moyenne de 12 nm pour une calcination à 700°C, de 13 nm à 800°C et de 13 nm à 900°C.

L'analyse de la surface par microscopie électronique à balayage confirme la structure mésoporeuse de BaTiO₃, qui exhibe ainsi une grande interface électrode/électrolyte, ce qui permet d'augmenter la surface où a lieu la réaction avec l'électrolyte et de diminuer le trajet des porteurs photogénérés au sein de l'électrode en volume vers la surface.

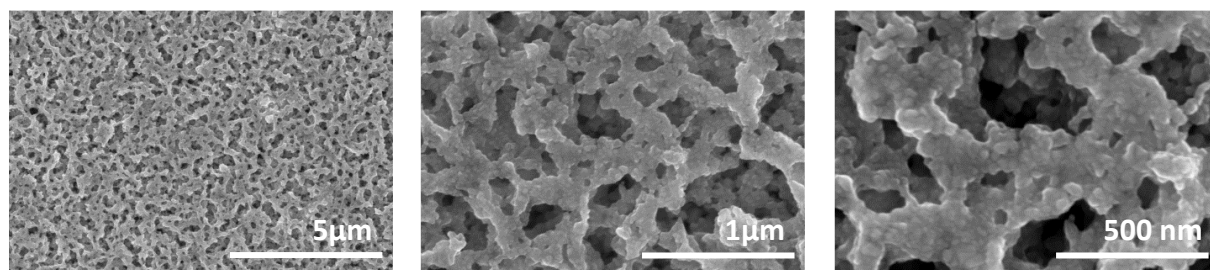


Figure 3.28: Clichés SEM-FEG de BaTiO₃ mésoporeux calciné pendant 1h à 600°C.

En outre, l'analyse dispersive en énergie des différents échantillons confirme le rapport 1:1 entre le baryum et le titane, ce qui est cohérent avec la structure pérovskite révélée en diffraction des rayons X.

Les mesures d'absorbance en UV-visible permettent ensuite de connaître les propriétés d'absorption de BaTiO_3 . Le titanate de baryum n'absorbe que dans l'UV jusqu'à 320 nm, ce qui confirme les résultats de l'étude par DFT de Castelli, qui évalue la largeur de bande interdite de BaTiO_3 proche de 4 eV.

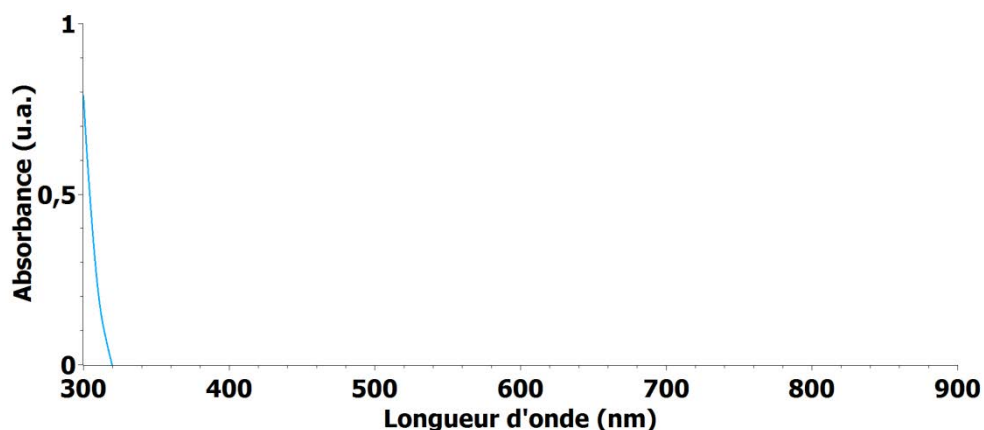


Figure 3.29: Courbes d'absorbance de BaTiO_3 mésoporeux non dopé calciné à 600°C.

Afin de vérifier la valeur de la largeur de bande interdite, les courbes de Tauc sont tracées pour une transition directe et indirecte (cf. figure 3.30), à partir du spectre d'absorbance. La valeur des largeurs de bande interdite est retrouvée en extrapolant la partie linéaire à $(Ah\nu)^n = 0$ avec $n = 1/2$ ou 2 selon si la transition est indirecte ou directe. Ainsi, d'après ces courbes, BaTiO_3 possède deux band gaps, comme dans le cas de CaTiO_3 , l'un direct d'environ 4-4,1 eV et l'autre indirect d'environ 3,8-3,9 eV [9].

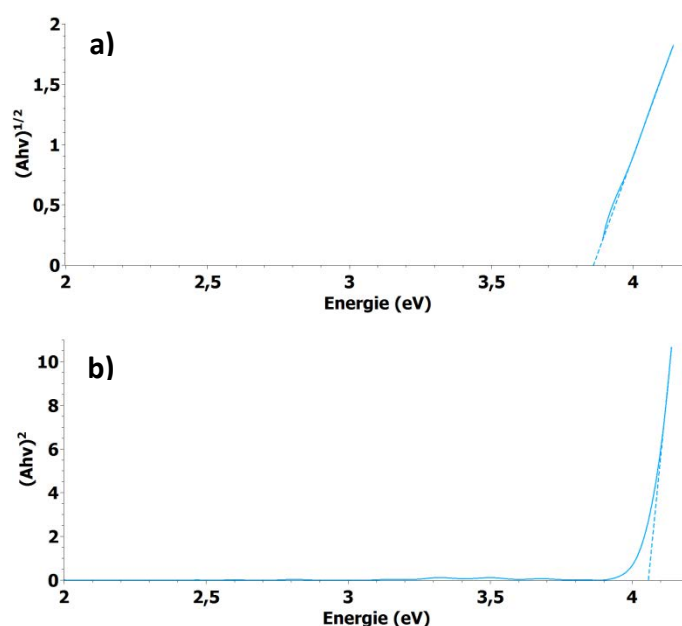


Figure 3.30: Courbe de Tauc de BaTiO_3 dopé au fer calciné à 600°C a) transition indirecte, b) transition directe.

Les propriétés électrochimiques de BaTiO_3 sont ensuite étudiées. Pour cela, une chronoampérométrie à 0V vs RHE des échantillons de titanate de baryum calcinés à 800°C et 900°C est effectuée, en alternant les périodes dans l'obscurité et sous éclairage toutes les 10 sec. L'allure des courbes obtenues est similaire aux deux températures de calcination. Le photocourant à l'équilibre est quasiment nul aux deux températures de calcination. Sachant que la lumière incidente lors de cette expérience est uniquement composée de photons situés dans le domaine du visible et que BaTiO_3 n'absorbe que dans l'UV, cela pourrait être une explication. D'autre part, d'après le modèle de Gärtner-Butler, il est également probable que le potentiel de bandes plates soit situé proche de 0V vs RHE.

Enfin, la présence de pics anodiques et cathodiques transitoires indique probablement la présence d'états de surface qui agissent comme des pièges [17].

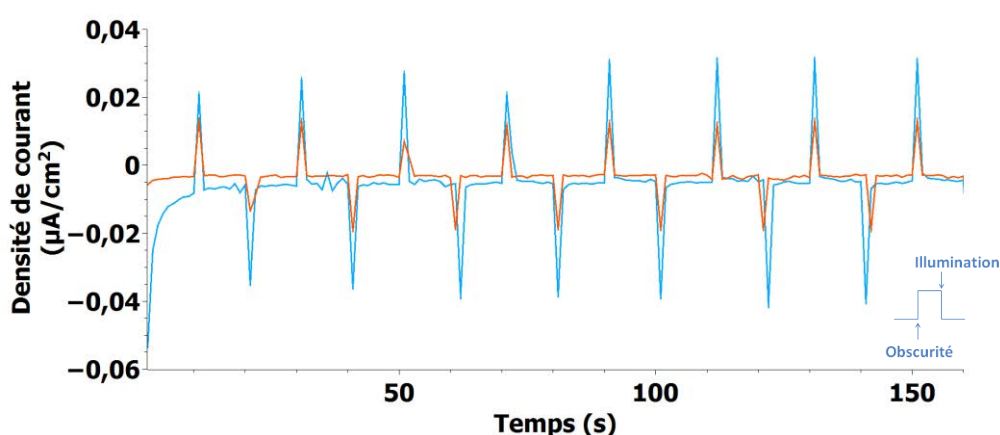


Figure 3.31: Chronoampérométrie à 0V vs RHE de BaTiO_3 à différentes températures de calcination : 800°C (en bleu) et 900°C (en orange), pH=8.

Nous allons vérifier si BaTiO_3 est bien un semiconducteur de type n en traçant la courbe de Mott-Schottky, $1/C^2$ en fonction du potentiel à une fréquence fixe de 1kHz et avec $\epsilon = 1200$ [18].

La pente de la partie linéaire de la courbe est positive, ce qui confirme bien que le titanate de baryum est un semiconducteur de type n. De plus, en extrapolant la partie linéaire jusqu'à $1/C^2 = 0$, le potentiel de bandes plates est facilement déterminé (à 25 mV près), soit environ -0,4V vs RHE. La quantité de dopants est ensuite calculée à partir de la pente de la partie linéaire, on obtient environ $1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est relativement faible par rapport à la valeur trouvée pour CaTiO_3 .

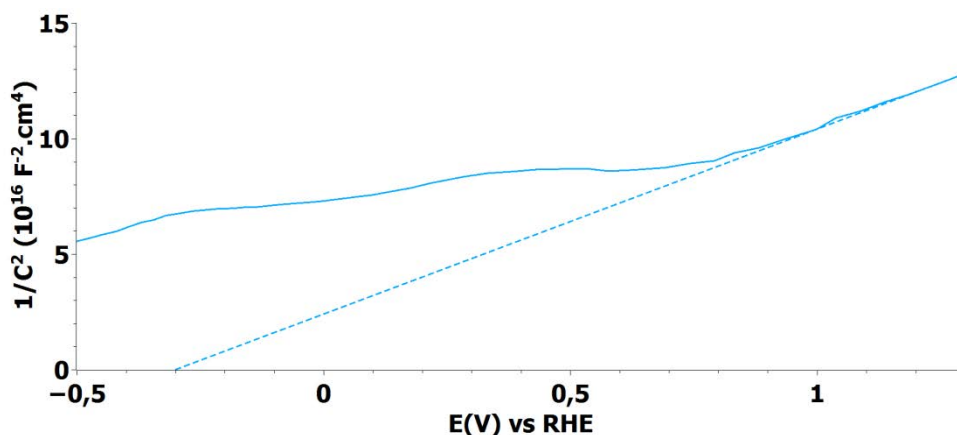


Figure 3.32: Courbes de Mott-Schottky de BaTiO₃ non-dopé et calciné à 800°C, f= 1 kHz, pH=6.

Cette étude du titanate de baryum non dopé a confirmé qu'avec notre synthèse la pérovskite pure est bien obtenue. De plus, l'ajout de copolymères à blocs au sol initial permet d'exhiber une mésostructure qui présente une grande interface électrode/électrolyte. La mesure d'absorbance a démontré que BaTiO₃ possède deux band gaps, l'un direct d'environ 4-4,1 eV et l'autre indirect d'environ 3,8-3,9 eV. Il n'absorbe donc que dans l'UV. En outre, grâce à la courbe de Mott-Schottky, nous avons confirmé qu'il s'agit bien d'un semiconducteur de type n, dont le potentiel de bandes plates est situé à -0,4V vs RHE. Ainsi, le photocourant mesuré par chronoampérométrie à 0V vs RHE est proche de 0. Pour pouvoir envisager d'utiliser ce matériau comme photocathode pour la réduction des protons, il est nécessaire de changer la nature du semiconducteur et il serait préférable de diminuer la largeur de bande interdite afin de pouvoir absorber des photons de plus basse énergie.

3.3.2 Influence du dopage

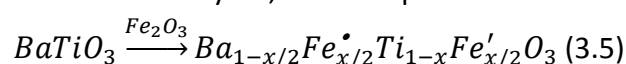
La stratégie que nous avons employée pour modifier les propriétés optiques et la nature du semiconducteur est le dopage. Ainsi, l'influence du dopage du titanate de baryum par le fer et l'azote a été étudiée, tout comme pour le titanate de calcium. Nous nous sommes placés à un taux de dopage particulier : 3% atomique en fer, qui est suffisamment faible pour ne pas former une nouvelle phase au sein de l'électrode. Le dopage à l'azote est effectué après la calcination, à la même température et pendant la même durée que celle-ci mais sous ammoniac.

a) Dopage au fer

L'étude de l'influence du dopage de BaTiO₃ débute par le dopage au fer. La même voie de synthèse que pour BaTiO₃ « mésoporeux » non dopé a été utilisée, en ajoutant la quantité de fer nécessaire pour obtenir 3% de dopage atomique à partir d'une solution de fer dont la composition est indiquée au paragraphe 3.1. Les échantillons sont ensuite calcinés sous air à différentes températures.

Nous vérifions en premier lieu par diffraction des rayons X que nous avons bien synthétisé la pérovskite sous forme tétragonale [19], ainsi que la présence ou non d'une autre phase formée avec le dopage et l'éventuelle modification des pics de diffraction présents.

La comparaison des diffractogrammes du titanate de baryum sans dopage et dopé au fer révèle un décalage des pics caractéristiques de diffraction de BaTiO_3 vers la droite. Cela signifie que la maille s'est rétrécie avec le dopage. Or, si le fer substitue le titane, la maille devrait s'agrandir car le rayon ionique de Fe^{3+} (0,65Å) est supérieur à celui de Ti^{4+} (0,61Å) [20], tout en respectant le facteur de tolérance de Goldschmidt. Une explication possible peut être l'autocompensation comme celle envisagée dans le cas de CaTiO_3 , i.e. le fer se positionne sur les sites du titane et du baryum, selon l'équation :



La différence de rayons ioniques entre Ba^{2+} (1,35Å) et Fe^{3+} est plus importante qu'entre Fe^{3+} et Ti^{4+} , ce qui pourrait justifier le rétrécissement global de la maille et donc un déplacement des pics de diffraction vers les grands angles.

On observe également un affinement général des pics, synonyme d'une augmentation de la taille des cristallites, car celle-ci est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. La taille des cristallites est calculée grâce à l'équation de Scherrer. Elle augmente de 13 nm à 14 nm avec le dopage au fer, ce qui ne représente pourtant pas une augmentation significative.

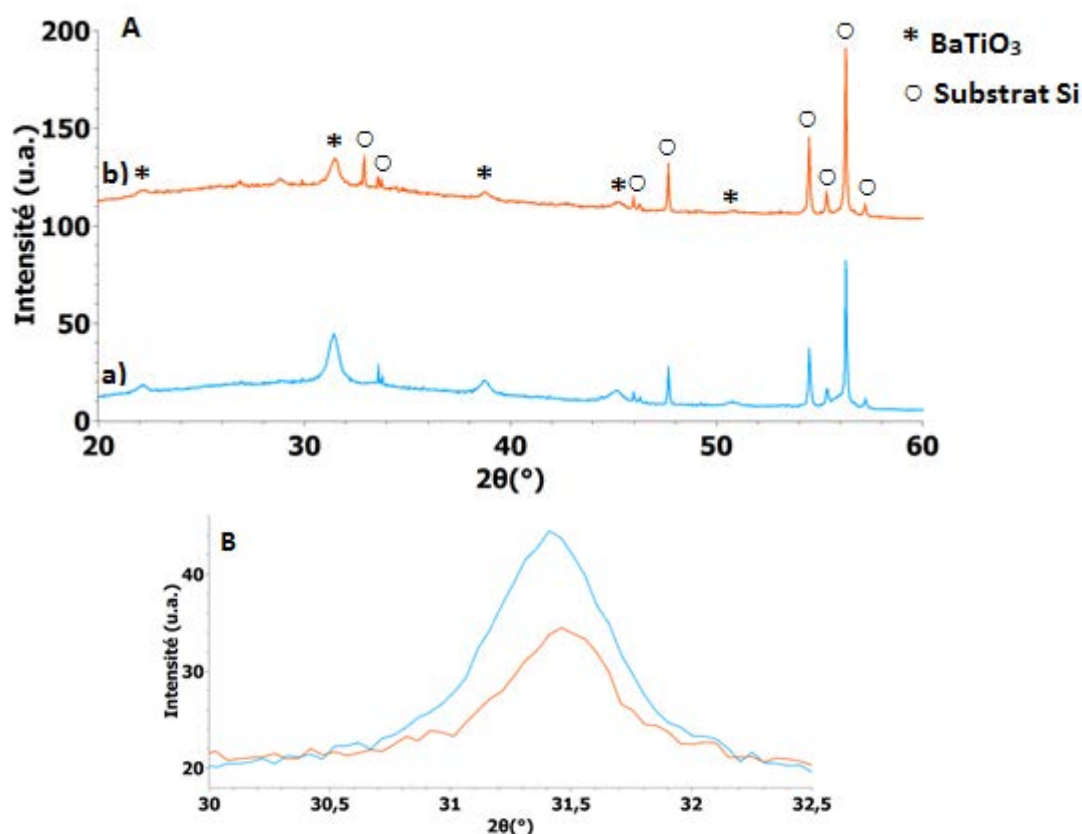


Figure 3.33: A. Diffractogrammes de BaTiO_3 a) non dopé en bleu et b) dopé au fer (3%) en orange, calciné à 800°C. B. Zoom sur le principal pic de diffraction (110) des diffractogrammes de A.

La microscopie électronique à balayage permet d'analyser la surface des échantillons de titanate de baryum « mésoporeux » dopés au fer (3% atom.), calcinés à 800°C et 900°C (cf. figure 3.34). L'échantillon calciné à 800°C présente encore une porosité avec une taille de pores de l'ordre de 30 nm. Cependant, après une calcination à 900°C, la porosité a presque complètement disparu. En effet, lorsqu'on augmente la température, le réseau inorganique continue de se densifier. Cette densification du matériau diminue l'interface électrode/électrolyte et l'intérêt de l'ajout d'un copolymère à blocs dans le sol au début de la synthèse est annihilé.

De plus, des fissures apparaissent sur la surface, elles résultent probablement de différents stress, dont les causes seront expliquées au paragraphe 3.4.2.

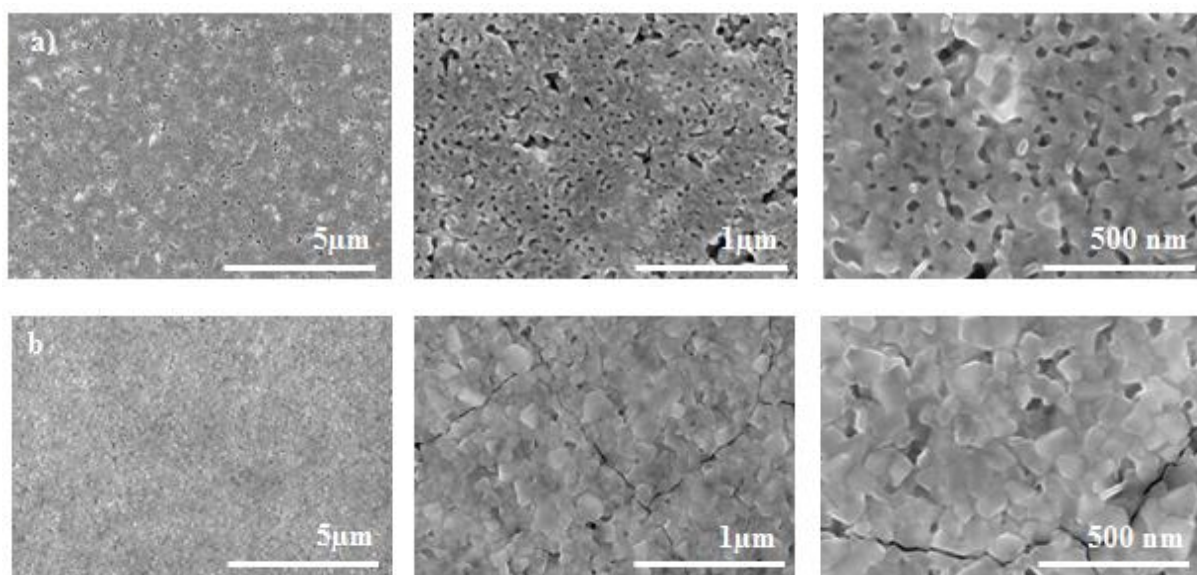


Figure 3.34: Clichés SEM-FEG de BaTiO_3 « mésoporeux » dopé au fer (3% atomique) calciné pendant 1h à a) 800°C et b) 900°C.

D'après l'analyse dispersive en énergie, le rapport Ba/Ti est légèrement supérieur à 1, et le pourcentage atomique expérimental en fer est d'environ 3-4%.

On étudie ensuite les propriétés optiques des échantillons de BaTiO_3 « mésoporeux » dopés au fer, calcinés à 600°C et 900°C, par des mesures d'absorbance en UV-visible, en comparaison avec BaTiO_3 « mésoporeux » non dopé et calciné à 600°C (cf. figure 3.35).

Les mesures d'absorbance de BaTiO_3 non dopé et dopé au fer à 600°C et 900°C, montrent premièrement que les échantillons dopés absorbent davantage dans le visible que l'échantillon non dopé. Cela s'explique par la transition du niveau 3d du fer vers la bande de conduction qui est de plus faible énergie que la largeur de la bande interdite. D'autre part, l'échantillon calciné à 900°C absorbe davantage dans le visible que celui calciné à 600°C. Cela peut être lié à une meilleure cristallinité ainsi qu'à la taille des cristallites. En effet, la taille des particules augmente avec la température de calcination, d'après l'allure des pics de diffraction du titanate de baryum, et il a déjà été démontré dans la littérature que la largeur

de la bande interdite (E_g) diminue avec l'augmentation de la taille des cristallites [21], selon la loi :

$$E_g(d) = E_g(bulk) + \frac{h^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (3.6)$$

avec h la constante de Planck, d le diamètre des particules, m_e et m_h les masses effectives de l'électron et du trou respectivement.

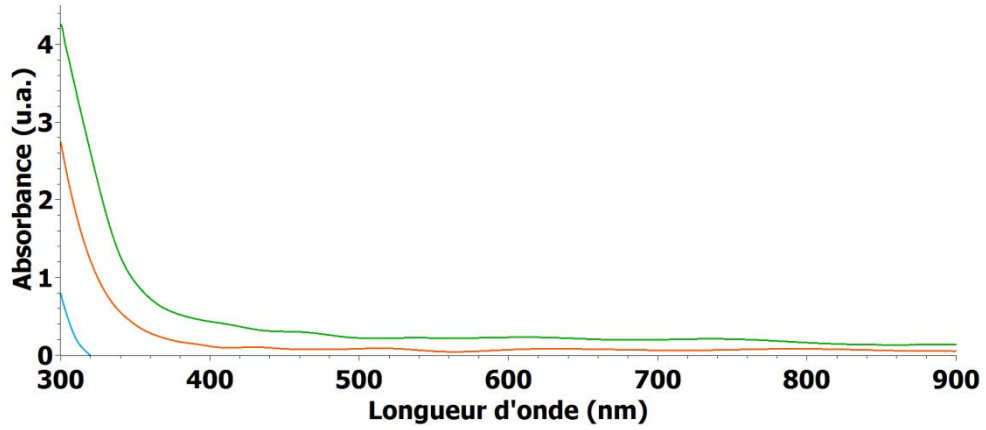


Figure 3.35: Courbes d'absorbance de BaTiO₃ « mésoporeux » non dopé (en bleu) et dopé au fer, calciné à 600°C (en orange) et 900°C (en vert).

En traçant les courbes de Tauc pour une transition directe et indirecte (cf. figure 3.36), la valeur des largeurs de bandes interdites est obtenue en extrapolant la partie linéaire à $(Ah\nu)^n = 0$ avec $n = 1/2$ ou 2 selon si la transition est indirecte ou directe. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 3.7. Nous constatons que :

- Comme dans le cas de CaTiO₃, BaTiO₃ possède deux gaps, un direct et un indirect.
- Le gap indirect est plus faible que le gap direct.
- Les deux band gaps diminuent avec la température de calcination, ce qui était prévisible d'après les courbes d'absorbance, cela a déjà été observé dans la littérature [22].

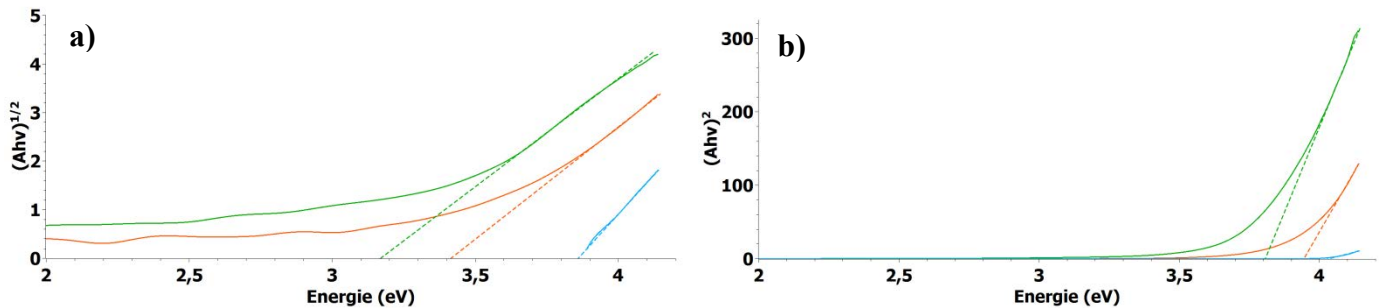


Figure 3.36: Courbes de Tauc de BaTiO₃ « mésoporeux » non-dopé et calciné à 600°C (en bleu), dopé au fer et calciné à 600°C (en orange) et dopé au fer et calciné à 900°C (en vert), a) transition indirecte, b) transition directe.

Température de calcination	BaTiO ₃ 600°C	BaTiO ₃ + 3%Fe 600°C	BaTiO ₃ + 3%Fe 900°C
Gap indirect (eV)	3,85	3,4	3,15
Gap direct (eV)	4	3,95	3,8

Tableau 3.7: Valeurs de largeur de bande interdite de BaTiO₃ non dopé et dopé au fer (3% atomique) calciné à 600°C et 900°C.

Enfin, la caractéristique courant-tension est tracée afin de connaître le photocourant généré par le titanate de baryum « mésoporeux » dopé et calciné à deux températures de calcination, 800°C et 900°C.

Le dopage aliovalent de Fe³⁺ pour substituer Ti⁴⁺ devrait induire un comportement de type p si la compensation est effectuée par des lacunes d'oxygène ou des trous. Or, comme on peut le voir sur la figure 3.37, la caractéristique courant-tension des échantillons de titanate de baryum dopé au fer présente un photocourant anodique nettement supérieur au photocourant cathodique. De plus, si on reprend une expression simplifiée du photocourant en fonction du potentiel dans le modèle de Gärtner-Butler, lorsque le potentiel tend vers le potentiel de bandes plates, le photocourant tend vers 0. On peut donc estimer approximativement le potentiel de bandes plates à partir de la caractéristique courant-tension. D'après la figure 3.37, le potentiel de bandes plates devrait se situer vers -0,3V vs RHE. Il est négatif et connaissant la largeur de bande interdite, on en conclut que le semiconducteur est encore probablement de type n, ce qui explique que le photocourant soit meilleur aux potentiels anodiques que cathodiques.

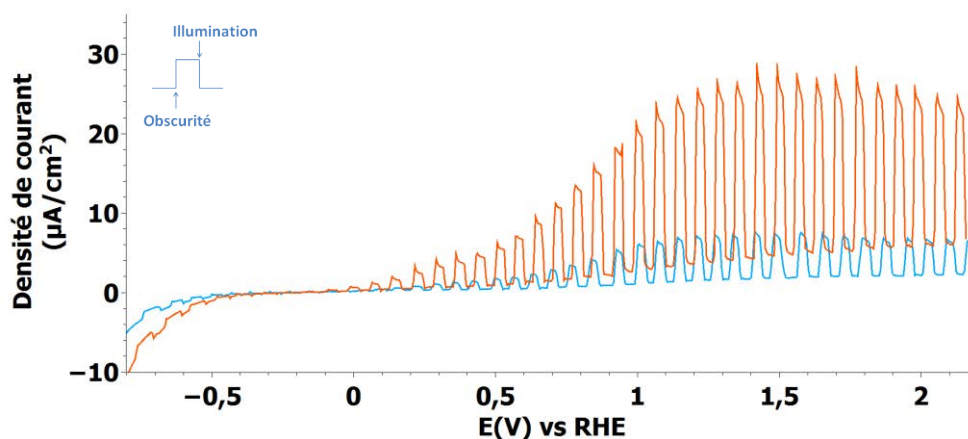


Figure 3.37: Caractéristique courant-tension de BaTiO₃ « mésoporeux » à différentes températures de calcination : 800°C (en bleu) et 900°C (en orange), pH=8, v=20 mV/s.

Enfin, le photocourant augmente significativement avec la température de calcination. Celle-ci influe sur la cristallinité du matériau et en particulier sur la taille des cristallites. Ces derniers permettent de diminuer la largeur de bande interdite et ainsi plus de photons sont absorbés par l'échantillon calciné à 900°C que par celui calciné à 800°C.

Ainsi, le dopage au fer du titanate de baryum induit une diminution de la largeur de bande interdite, ce qui permet d'absorber des photons à de plus grandes longueurs d'onde.

De plus, contrairement à CaTiO_3 , la différence de surface spécifique lorsque la température de calcination augmente est largement compensée par l'augmentation de la taille des cristallites et de la diminution de la largeur de bande interdite induite.

Cependant, le comportement des électrodes semblent toujours caractéristique d'un semiconducteur de type n. En effet, le photocourant généré aux potentiels anodiques est nettement supérieur à celui généré aux potentiels cathodiques et le potentiel de bandes plates semble proche de -0,3V vs RHE, ce qui correspond au potentiel de bandes plates de BaTiO_3 non dopé. Comme dans le cas de CaTiO_3 , une explication possible est l'autocompensation avec la substitution du titane ainsi que du baryum par le fer. Cette hypothèse permettrait également de justifier le décalage des pics de diffraction de BaTiO_3 vers les grands angles après dopage au fer, synonyme d'une diminution de la maille.

b) Co-dopage au fer et à l'azote

Après le dopage au fer, nous allons à présent co-doper BaTiO_3 avec du fer et de l'azote. En effet, le dopage au fer a permis de diminuer la largeur de bande interdite. Nous allons donc conserver cette propriété et tenter de changer le comportement du semiconducteur en substituant les atomes d'oxygène par des atomes d'azote.

Expérimentalement, les échantillons ont été synthétisés par voie sol-gel, couplée au dip-coating, puis calcinés à 800°C ou 900°C pour cristalliser le titanate de baryum. Ensuite, un traitement thermique à la même température et pendant la même durée que la calcination a été effectué sous ammoniac afin de doper les échantillons à l'azote.

Nous commençons par analyser les échantillons par diffraction des rayons X, afin de connaître l'influence du dopage à l'azote (cf. figure 3.38). Il n'y a pas de différences notables entre les diffractogrammes de titanate de baryum « mésoporeux » dopé au fer avant et après dopage à l'azote. Tous les pics de diffraction caractéristiques de BaTiO_3 sont présents sur les diffractogrammes. Aucun décalage de pics n'est remarqué. Or, le rayon ionique de N^{3-} est supérieur à celui de O^{2-} , ainsi en s'insérant dans la maille, cette dernière devrait s'agrandir et un décalage vers les petits angles devraient être observé. L'analyse dispersive en énergie pourra nous permettre de déterminer si l'azote s'est bien inséré dans la structure.

A partir de la relation de Scherrer, nous avons calculé la taille moyenne des cristallites. Celle-ci varie de 14 nm pour BaTiO_3 dopé au fer à 15 nm pour BaTiO_3 dopé au fer et à l'azote après calcination à 800°C. Cette différence n'est pas vraiment significative. Il est difficile d'en tirer une tendance.

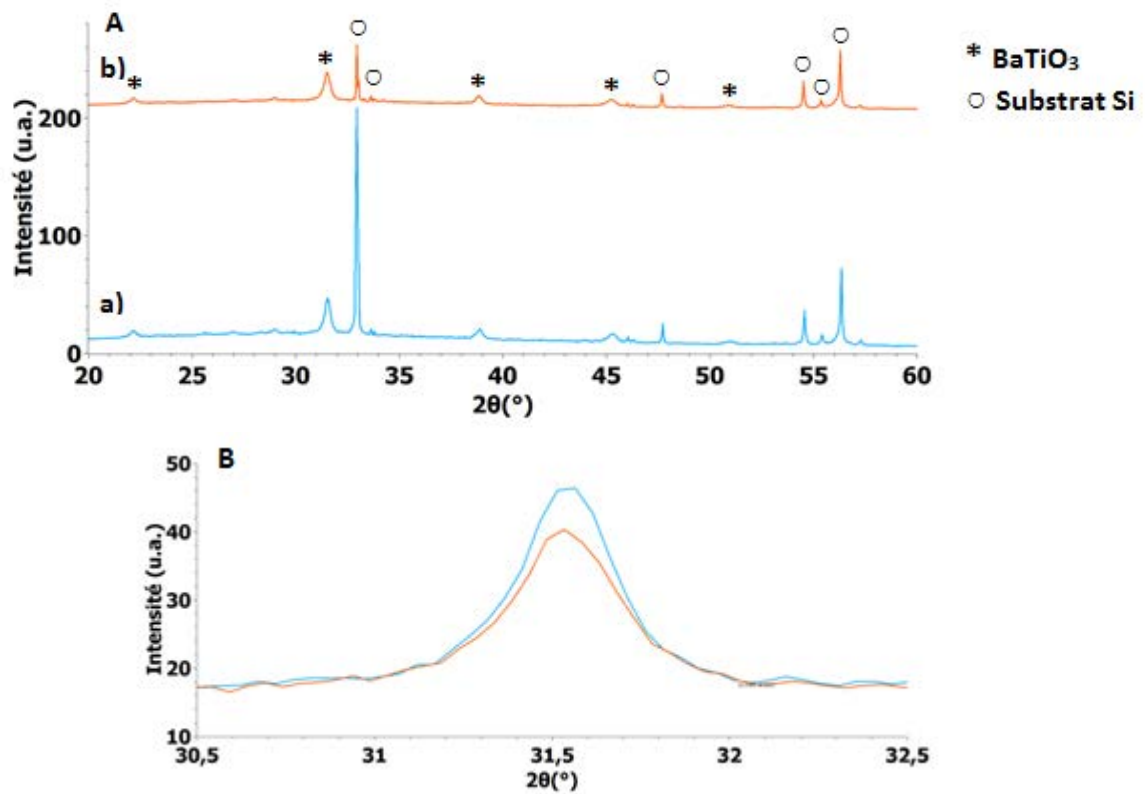


Figure 3.38: A. Diffractogrammes de BaTiO_3 « mésoporeux » dopé au fer a) avant et b) après dopage à l'azote, calciné à 800°C . B. Zoom sur le principal pic de diffraction (110) des diffractogrammes de A.

Nous analysons à présent la surface des échantillons de BaTiO_3 « mésoporeux » dopés au fer et à l'azote et calcinés à 800°C et 900°C . Les clichés SEM-FEG de la figure 3.39 montrent des surfaces homogènes, mésoporeuses avec des pores d'environ 30 nm de diamètre environ. L'échantillon calciné à 900°C semble avoir subi une légère densification par rapport à l'échantillon calciné à 800°C , diminuant un peu la quantité de pores sur la surface.

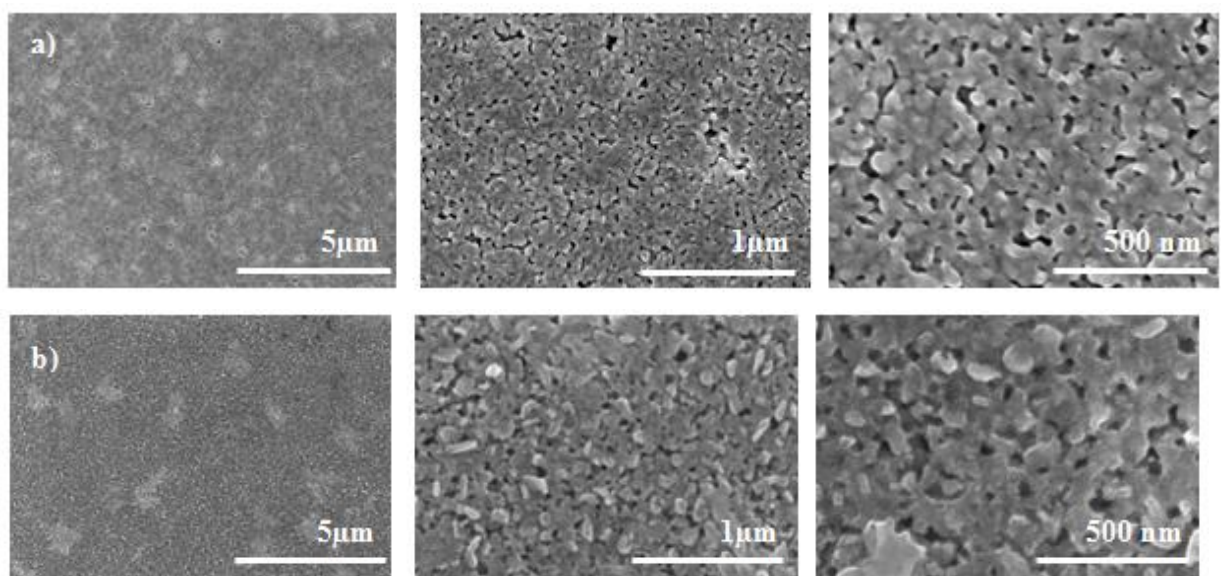


Figure 3.39: Clichés SEM-FEG de BaTiO_3 mésoporeux dopé au fer et à l'azote, calciné à a) 800°C et b) 900°C .

L'épaisseur totale des cinq couches déposées par dip-coating est mesurée grâce à des clichés obtenus en microscopie électronique à balayage sur des échantillons coupés en tranche. Les épaisseurs mesurées pour les échantillons calcinés à 800°C et 900°C sont similaires, comprises entre 470 et 500 nm.

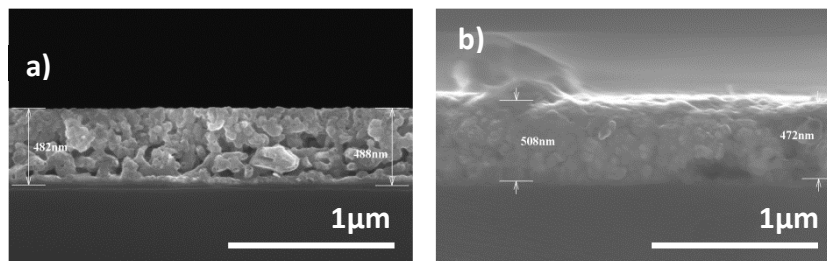


Figure 3.40: Clichés SEM-FEG en tranche de BaTiO_3 dopé au fer et à l'azote, calciné à a) 800°C et b) 900°C.

L'insertion de l'azote au sein de l'électrode est vérifiée par analyse dispersive en énergie. Le spectre de la figure 3.41 montre bien l'apparition d'un pic après dopage à l'azote, indiqué par la flèche sur la figure. Cela confirme qualitativement la présence de l'azote dans le matériau. Il n'est pas possible de quantifier la quantité d'azote en EDX, en raison d'une mauvaise déconvolution des pics par le logiciel.

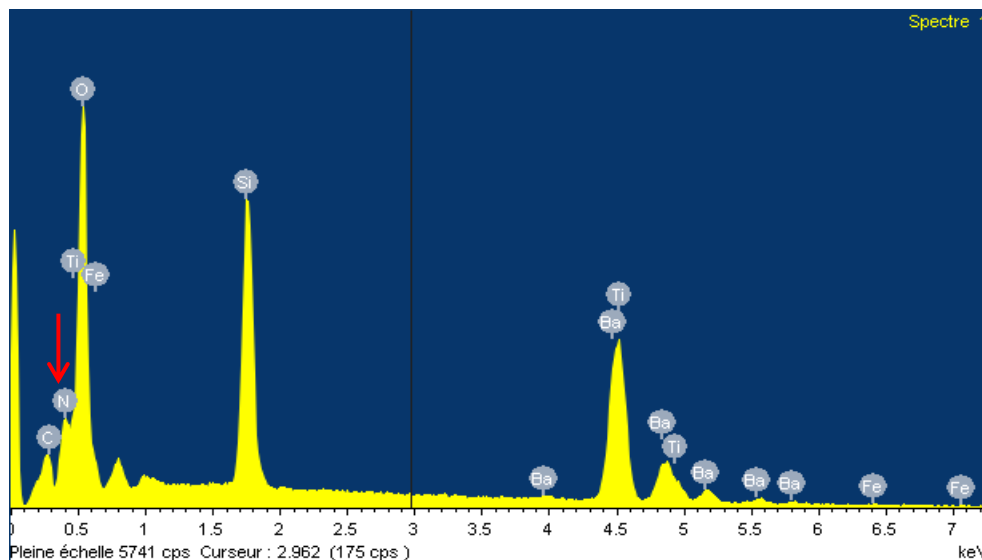


Figure 3.41: Spectres EDX de BaTiO_3 « mésoporeux » dopé au fer et à l'azote.

Voyons à présent l'influence du dopage à l'azote sur les propriétés optiques de BaTiO_3 dopé au fer. Les spectres d'absorbance UV-visible de la figure 3.42 révèlent que l'absorbance a diminué pour $\lambda < 320$ nm après dopage à l'azote, mais est près de sept fois plus importante dans le domaine du visible. Sachant que les orbitales de l'azote sont plus

hautes en énergie que celles de l'oxygène, la transition de la bande de valence vers la bande de conduction de BaTiO_3 devrait diminuer en énergie avec le dopage à l'azote, c'est ce qui est observé ici.

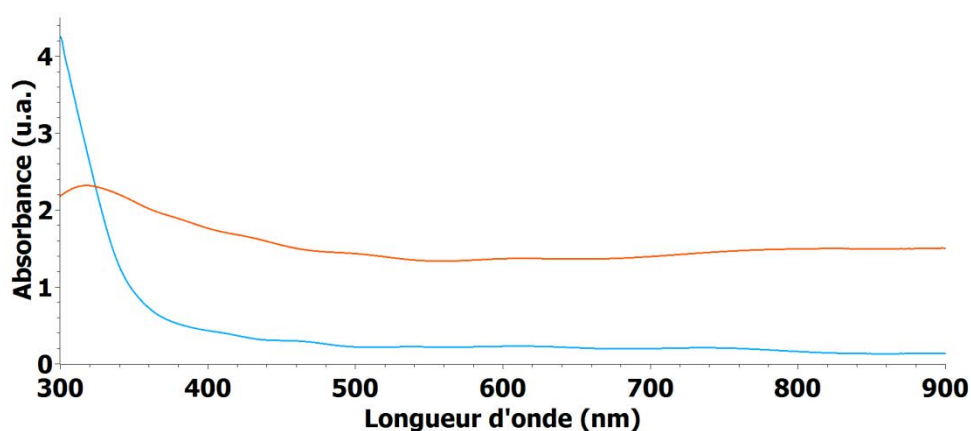


Figure 3.42: Courbes d'absorbance de BaTiO_3 « mésoporeux » dopé au fer avant (en bleu) et après dopage à l'azote (en orange).

Les courbes de Tauc sont tracées à partir des spectres d'absorbance précédents pour BaTiO_3 dopé au fer et à l'azote (figure 3.43). Nous retrouvons tout d'abord deux band gaps, via l'extrapolation de la partie linéaire des courbes et leur intersection avec l'axe des abscisses. Le plus faible band gap est indirect et le plus grand est direct. La mesure du band gap direct est difficile à obtenir, mais il semble qu'il soit tout de même plus faible que pour BaTiO_3 dopé au fer (qui était déjà plus faible que pour BaTiO_3 non dopé).

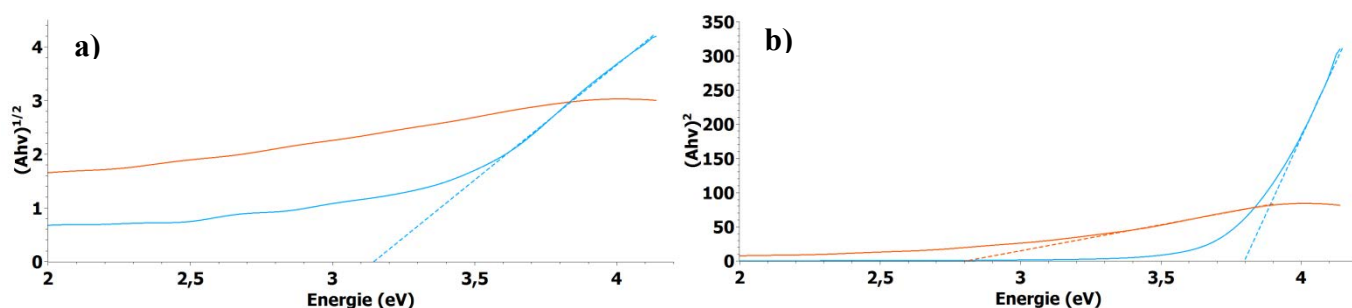


Figure 3.43: Courbe de Tauc de BaTiO_3 dopé au fer avant (en bleu) et après (en orange) dopage à l'azote, calciné à 900°C , a) transition indirecte, b) transition directe.

Matériau	$\text{BaTiO}_3 + 3\%\text{Fe}$	$\text{BaTiO}_3 + 3\%\text{Fe} + \%\text{N}$
Gap indirect (eV)	3,16	
Gap direct (eV)	3,8	2,8

Tableau 3.8: Valeurs de largeur de bande interdite de BaTiO_3 dopé au fer (3% atomique) avant et après dopage à l'azote.

Nous évaluons enfin les propriétés électrochimiques du titanate de baryum co-dopé au fer et à l'azote en traçant sa caractéristique courant-tension. Sur la figure 3.44, on voit immédiatement que l'allure générale de la courbe est sensiblement différente de celles obtenues pour BaTiO_3 non dopé ou dopé seulement au fer. En effet, d'une part, le photocourant cathodique est bien plus important et même supérieur à 0V vs RHE ($-6,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) qu'à $1,23\text{V}$ vs RHE ($5,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ce qui laisse suggérer que la nature du semiconducteur a bien été modifiée.

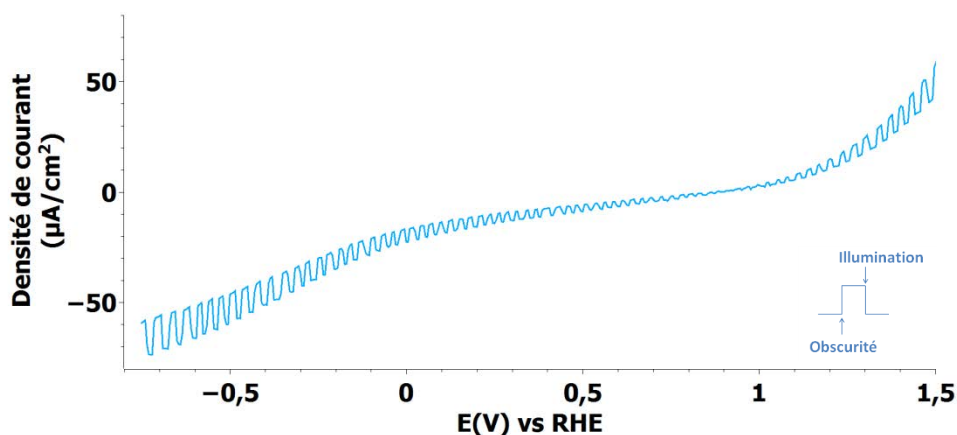


Figure 3.44: Caractéristique courant-tension de BaTiO_3 « mésoporeux » dopé au fer et à l'azote, pH=8.

Nous cherchons à présent à connaître réellement le potentiel de bandes plates ainsi que la nature du semiconducteur, en traçant les courbes de Mott-Schottky (cf. figure 3.45).

Tout d'abord, la pente de la partie linéaire de la courbe de BaTiO_3 dopé au fer et à l'azote est négative, ce qui indique que le semiconducteur est de type p. Nous sommes donc bien parvenus à changer la nature du semiconducteur grâce au dopage.

En extrapolant la partie linéaire à $1/C^2 = 0$, on peut déterminer la valeur du potentiel de bandes plates à kT/q près. Pour le titanate de baryum non dopé, on avait obtenu un potentiel de bandes plates proche de $-0,4\text{V}$ vs RHE, ce qui correspond bien à un semiconducteur de type n, avec le niveau de Fermi proche de la bande de conduction. A présent, le potentiel de bandes plates est d'environ $1,9\text{V}$ vs RHE pour BaTiO_3 dopé au fer et à l'azote. Avec une largeur de bande interdite inférieure à 3 eV et sachant que la position de la bande de conduction n'a pas changé, on en conclut que la bande de valence est nettement plus haute en énergie qu'avant dopage.

De plus, la quantité de dopants calculée, à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe, est d'environ 10^{10} cm^{-3} . Cette valeur est relativement faible par rapport à celles rencontrées dans la littérature de l'ordre de 10^{18} - 10^{21} cm^{-3} [19].

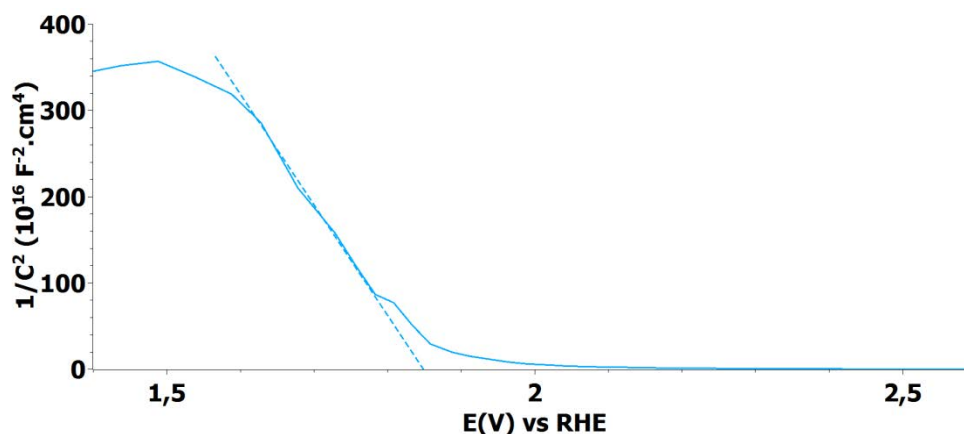


Figure 3.45: Courbes de Mott-Schottky de BaTiO₃ dopé au fer (3% atom.) et à l'azote, calciné à 800°C, f=1 kHz, pH=6.

En conclusion, l'étude du dopage au fer puis du co-dopage au fer et à l'azote du titanate de baryum a permis de mettre en lumière une diminution de la largeur de bande interdite grâce à l'introduction de dopants. Tout d'abord, comme dans le cas de CaTiO₃, le niveau de Fe³⁺ est situé au-dessus de la bande de valence de BaTiO₃, la transition de ce niveau vers la bande de conduction de BaTiO₃ est moins énergétique que celle depuis sa bande de valence. Cela permet une légère augmentation du photocourant, mais ne change pas la nature du semiconducteur probablement car c'est un mécanisme d'autocompensation qui a lieu, à place d'une compensation par lacunes d'oxygène lors de l'introduction du fer dans la structure pérovskite. Le co-dopage au fer et à l'azote diminue encore la largeur de bande interdite, grâce à l'énergie des orbitales de l'azote, plus hautes en énergie que celles de l'oxygène. De plus, le photocourant cette fois-ci est nettement meilleur que sans dopage ou avec le dopage au fer seul, bien que celui-ci demeure relativement faible (quelques microampères par cm²). Enfin, ce co-dopage a permis de changer la nature de BaTiO₃ en semiconducteur de type p. Il est donc désormais possible de l'utiliser comme photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau. Il reste néanmoins un travail d'optimisation à effectuer à la fois sur la composition de l'électrode (quantité de dopants) ainsi que sur la mésostructure de l'électrode afin d'augmenter l'interface électrode/électrolyte, pour que ce matériau exhibe de meilleurs photocourants.

3.4 Etude du titanate de strontium

La dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude d'une dernière pérovskite : SrTiO₃, choisie comme sujet d'étude, tout comme les deux précédentes pérovskites, d'après l'étude de Castelli. Nous allons aborder la synthèse du titanate de strontium car il s'est avéré que c'était la pérovskite la plus difficile à synthétiser par voie sol-gel. L'influence du dopage au fer, à l'azote et du co-dopage au fer et à l'azote seront abordées également dans cette partie.

3.4.1 Influence des paramètres de synthèse

Lors de la synthèse des films de SrTiO_3 par voie sol-gel, à partir d'un précurseur de type chlorure, plusieurs difficultés ont dû être surmontées.

En effet, le chlorure de strontium est soluble dans l'eau mais très peu soluble dans l'éthanol. Or, pour réaliser un dépôt de film par dip-coating, il faut un solvant volatil et mouillant sur la surface du substrat. Le problème avec l'eau c'est qu'elle démouille sur le substrat hydrophobe et il faut augmenter la température ($T > 40^\circ\text{C}$) pendant le dépôt pour favoriser son évaporation. Il a donc fallu trouver un compromis en contrôlant le rapport éthanol/eau. Celui-ci doit permettre de solubiliser le précurseur de strontium et de réaliser simultanément un film uniforme sur la surface du substrat. De plus, une partie de l'éthanol a été remplacée par du THF, solvant également volatil dans lequel le SrCl_2 ne précipite pas.

Après avoir mis au point un sol stable, les dépôts par dip-coating ont été effectués en optimisant les différents paramètres tels que la vitesse de retrait, la température de la chambre dans laquelle le dépôt est effectué, ainsi que l'atmosphère (taux d'humidité). Ce paramètre est important car il joue un rôle sur l'auto-assemblage et la recristallisation de certains précurseurs. Nous avons été confrontés lors de la synthèse à la recristallisation de SrCl_2 [23]. En effet, la constante de liaison de SrCl_2 ($K_a = 217337$ à 23°C) est très importante en comparaison avec CaCl_2 ($K_a = 6622$ à 23°C) par exemple. Pour limiter ce phénomène, le sol est chauffé à 70°C juste avant le dip-coating afin de favoriser la solubilisation de SrCl_2 . Puis, après le dépôt sous air sec, les échantillons doivent être rapidement placés au four afin de limiter les problèmes de recristallisation du chlorure de strontium.

3.4.2 Influence de la température de calcination

L'effet de la température de calcination sur les échantillons de titanate de strontium « dense » et « mésoporeux » entre 600°C et 900°C a été étudié. En effet, ce paramètre joue sur la cristallinité des couches ainsi que sur leur microstructure.

Pour débiter cette étude, les échantillons de titanate de strontium calcinés à différentes températures ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de la figure 3.46 montrent que les échantillons de SrTiO_3 sont cristallins dès 600°C . C'est une température de cristallisation relativement basse, indiquant que la cristallisation apparaît probablement directement après l'état amorphe, sans formation de phase intermédiaire [24].

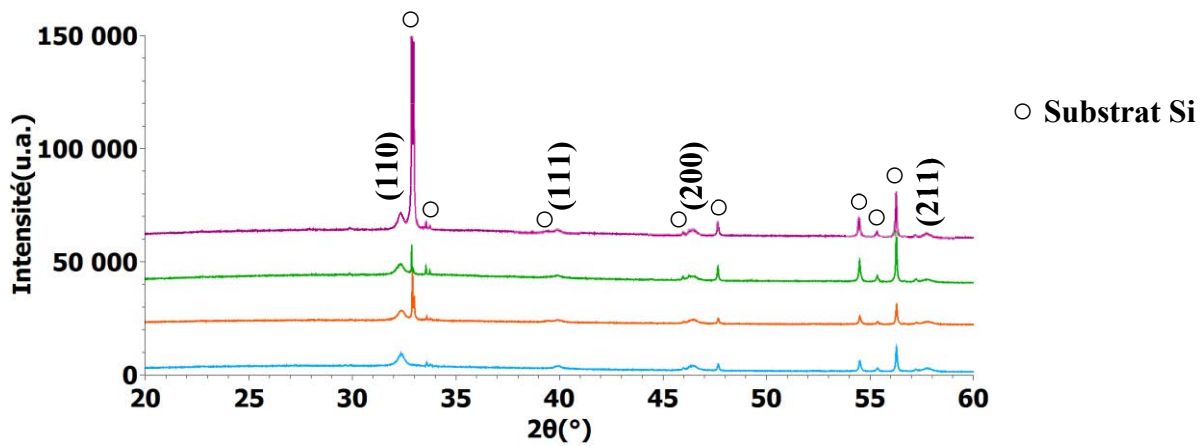


Figure 3.46: Diffractogrammes de SrTiO_3 calciné à différentes températures : a) 1h à 600°C (en bleu), b) 1h à 600°C puis 1h à 700°C (en orange), c) 1h à 600°C puis 1h à 800°C (en vert) et d) 1h à 600°C puis 1h à 900°C (en violet). Les principaux pics de diffraction de SrTiO_3 sont indexés par leur plan [25].

N.B. : On peut noter le décalage du pic principal de diffraction (110) des trois pérovskites en fonction de l'alcalino-terreux. En effet, Ca^{2+} possède le plus petit rayon ionique, ainsi il y a une diminution de la maille de BaTiO_3 à CaTiO_3 et donc un décalage vers les grands angles en DRX. Le pic de diffraction (110) est positionné à $2\theta \cong 31,5^\circ$ pour BaTiO_3 , $2\theta \cong 32,5^\circ$ pour SrTiO_3 et $2\theta \cong 33,5^\circ$ pour CaTiO_3 .

En outre, nous calculons la taille des cristallites du titanate de strontium « dense » à partir de l'équation de Scherrer à partir du pic de diffraction (110). Celle-ci augmente légèrement avec la température de 20 nm pour une calcination à 600°C, à plus de 25 nm pour une calcination à 900°C. Cette même tendance est observée pour SrTiO_3 « mésoporeux ». Cette augmentation de la taille des cristallites devrait permettre une diminution de la largeur de bande interdite, comme cela a déjà été décrit dans la littérature [26].

La mésostructure des échantillons de SrTiO_3 « denses » et « mésoporeux » est à présent analysée par microscopie électronique à balayage en fonction de la température de calcination.

Les clichés SEM-FEG de la figure 3.47 montrent des surfaces de titanate de strontium qui ne sont pas complètement denses et qui semblent présenter une porosité naturelle.

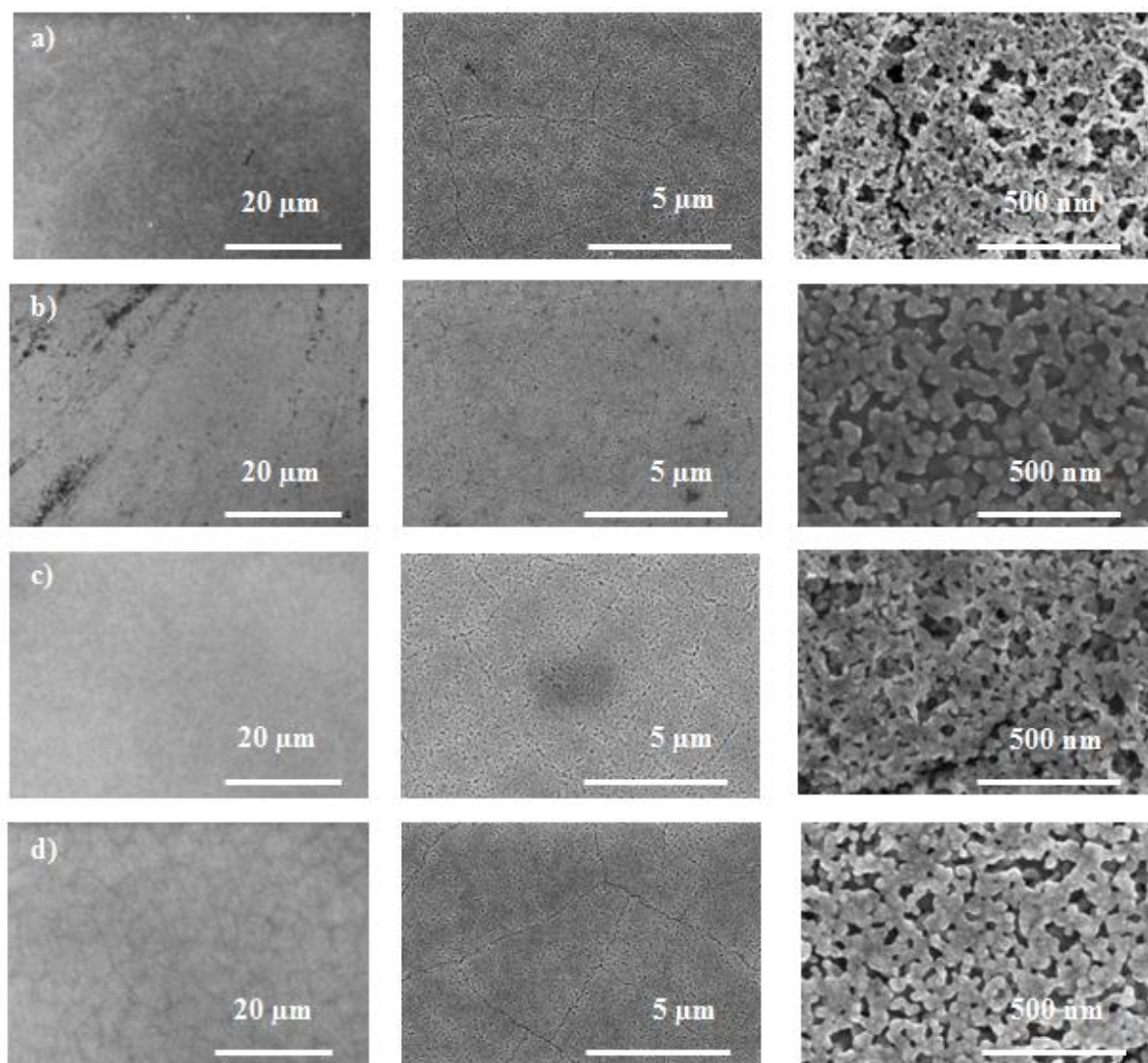


Figure 3.47: Clichés SEM-FEG de SrTiO_3 dense à différentes températures de calcination a) 30 min à 600°C, puis 30 min à 600°C suivi d'1h à : b) 700°C, c) 800°C et d) 900°C.

De plus, des craquelures sont visibles sur la surface des échantillons, comme cela a déjà été observé dans la littérature pour SrTiO_3 [27], ainsi que pour BaTiO_3 précédemment. Il existe plusieurs sources de stress lors de la synthèse du film pouvant expliquer l'apparition de ces fissures [28] telles que:

- La différence de coefficient d'expansion thermique entre le titanate de strontium ($9,4 \times 10^{-6} K^{-1}$) et le substrat de silicium ($2,6 \times 10^{-6} K^{-1}$) [29].
- La cristallisation pendant le frittage nécessite un rétrécissement du matériau, or le fait d'avoir déposé le matériau sur un substrat génère une contrainte en tension (qui affecte d'ailleurs la cinétique de changement de phase).

En outre, il existe une relation entre l'épaisseur de la couche (t) déposée sur un substrat et la distance moyenne (λ) entre les fissures se propageant au sein de films minces [30] :

$$\lambda \cong 5,63 \sqrt{t \frac{K}{\sigma}} \quad (3.7)$$

avec K le facteur d'intensité de la contrainte et σ la contrainte.

Dans ce modèle, l'épaisseur critique du film (t_c) déposé est donnée par :

$$t_c = 0,50\left(\frac{\kappa}{\sigma}\right)^2 \quad (3.8)$$

Pour SrTiO_3 , l'épaisseur critique est d'environ 150 nm. Or, avec cinq couches déposées sur le substrat, l'épaisseur totale obtenue après calcination est d'environ 400 nm, ce qui explique la présence des fissures. On peut donc calculer la valeur de λ pour 400 nm, on obtient une distance proche de 2 μm , ce qui correspond approximativement à ce qui est observé sur les clichés SEM-FEG de la figure 3.47.

Les clichés SEM-FEG de la figure 3.48 du titanate de strontium mésoporeux montrent des surfaces hétérogènes et vallonées par rapport aux échantillons denses. En revanche, la porosité induite par le copolymère à blocs est observable en particulier sur les figures a) et b).

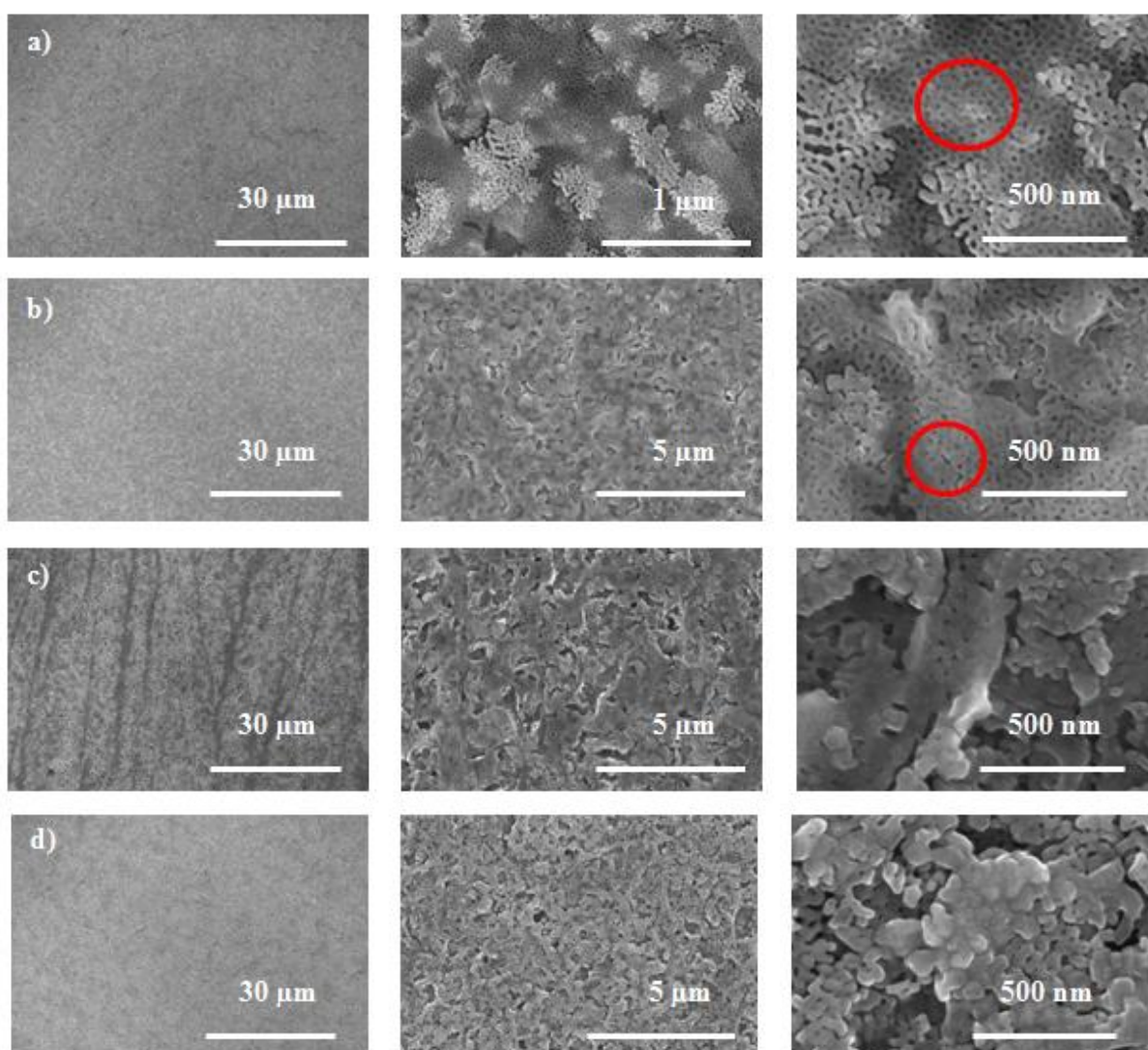


Figure 3.48: Clichés SEM-FEG de SrTiO_3 mésoporeux à différentes températures de calcination a) 30 min à 600°C, puis 30 min à 600°C suivi d'1h à : b) 700°C, c) 800°C et d) 900°C.

Les mesures d'absorbance en UV-visible permettent ensuite de connaître les propriétés optiques de SrTiO_3 (cf. figure 3.49). Le titanate de strontium absorbe dans l'UV jusqu'à 360 nm environ.

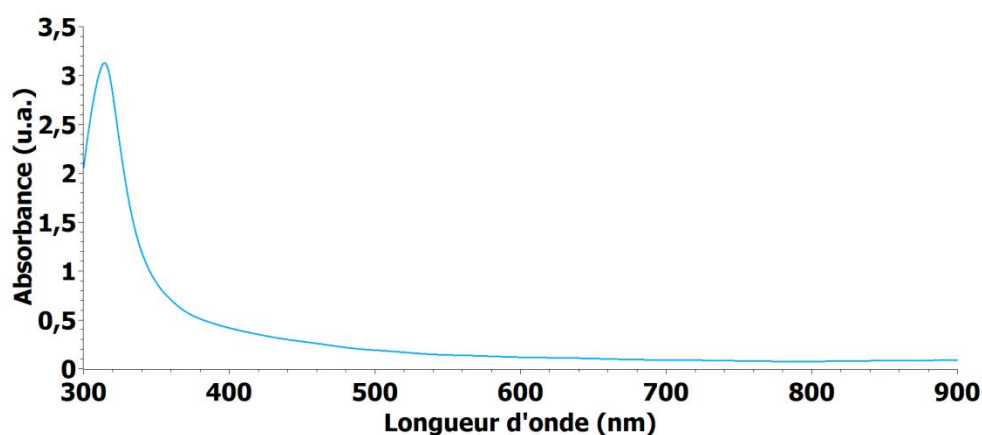


Figure 3.49: Courbes d'absorbance de SrTiO_3 « dense » calciné à 30 min à 600°C .

Afin de déterminer la valeur de la largeur de bande interdite, les courbes de Tauc sont tracées pour une transition directe et indirecte (cf. figure 3.50), à partir du spectre d'absorbance. La valeur des largeurs de bande interdite est retrouvée en extrapolant la partie linéaire à $(Ah\nu)^n = 0$ avec $n = 1/2$ ou 2 selon si la transition est indirecte ou directe. Ainsi, d'après ces courbes, SrTiO_3 en possède deux comme dans le cas de CaTiO_3 et de BaTiO_3 , l'une directe d'environ 3,6 eV et l'autre indirecte d'environ 3,3 eV [9].

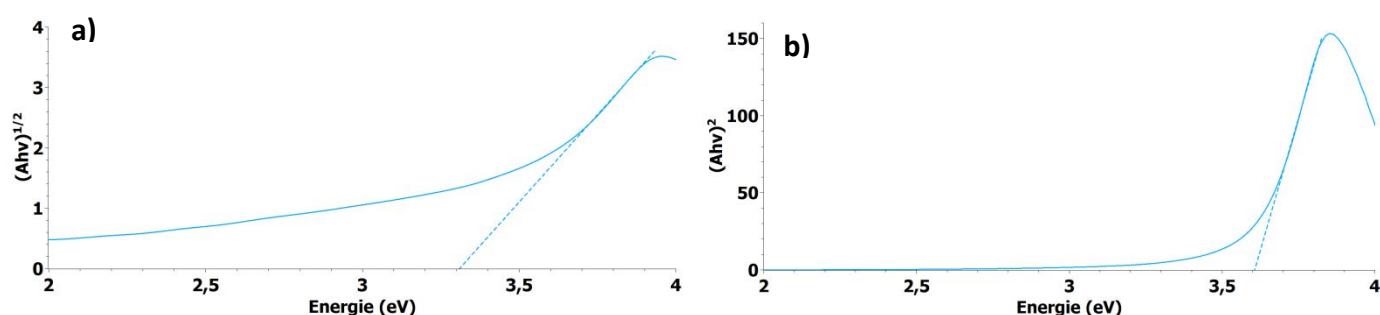


Figure 3.50: Courbe de Tauc de SrTiO_3 « dense » calciné à 30 min à 600°C a) transition indirecte, b) transition directe.

Les performances électrochimiques d'échantillons de titanate de strontium calcinés à 700°C et 800°C ont été évaluées en effectuant une chronoampérométrie à 0V vs RHE, en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination toutes les dix secondes. Les courbes obtenues sont reportées sur la figure 3.51. Quelques points sont à relever. Tout d'abord, les photocourants sont très faibles, de l'ordre du centième du microampère par centimètre carré. Ensuite, les photocourants sont positifs. Cela peut s'expliquer simplement par le fait que SrTiO_3 est un semiconducteur de type n. Enfin, la différence de l'allure des

courbes peut être due à des états de surface différents en fonction de la température de cristallisation.

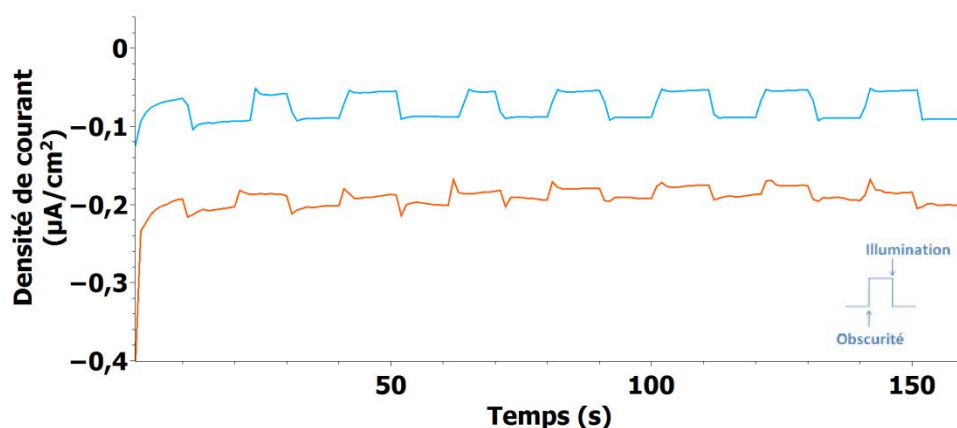


Figure 3.51 Chronoampérométrie à 0V vs RHE de SrTiO_3 calciné pendant 1h à 700°C (en bleu) et 800°C (en orange), pH=8.

Ces résultats peuvent être interprétés par la courbure de bande du matériau en fonction du potentiel. Sur la figure 3.52 sont schématisés les bandes de SrTiO_3 à différents potentiels de polarisation. Plus on applique un potentiel cathodique, plus la courbure de bandes du semiconducteur (type n) diminue. Dans le cas présent, on se situe entre le cas b) et c), où la courbure de bandes est faible, il n'y a presque pas de photocourant à l'équilibre. Les électrons de la bande de conduction vont remplir les états de surface.

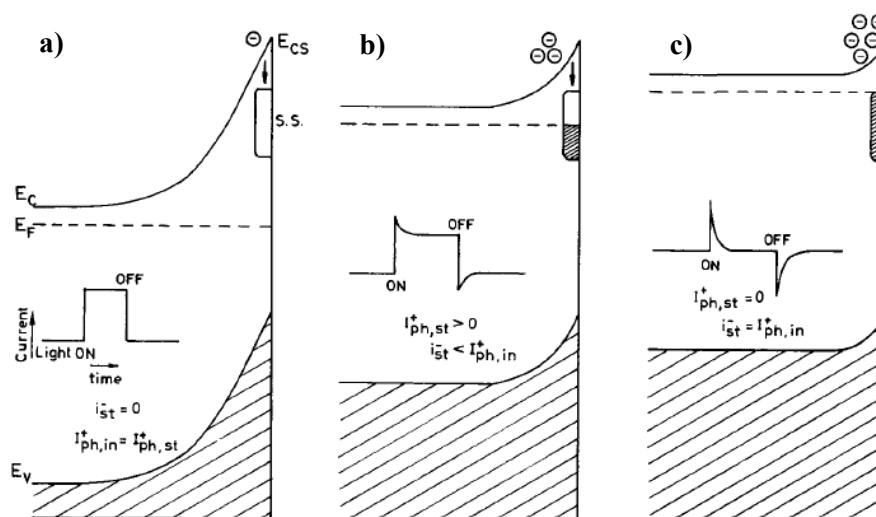


Figure 3.52 : Diagramme schématisique montrant l'occupation des électrons dans les états de surface photogénérés près de la bande de conduction et correspondant aux photocourants transitoires à différents potentiels de polarisation induisant : a) une forte courbure de bande, b) une courbure de bandes modérée, c) une faible courbure de bandes [17].

Enfin, nous allons vérifier si SrTiO_3 est bien un semiconducteur de type n en traçant la courbe de Mott-Schottky, $1/C^2$ en fonction du potentiel à une fréquence fixe de 1 kHz et avec $\varepsilon = 300$ [31].

La pente de la partie linéaire de la courbe est positive, ce qui confirme bien que le titanate de strontium est un semiconducteur de type n. De plus, en extrapolant la partie linéaire jusqu'à $1/C^2=0$, le potentiel de bandes plates est facilement déterminé (à 25 mV près), soit environ -0,6V vs RHE.

La quantité de dopants est ensuite calculée à partir de la pente de la partie linéaire, on obtient environ $1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est relativement faible par rapport à la valeur trouvée pour CaTiO_3 .

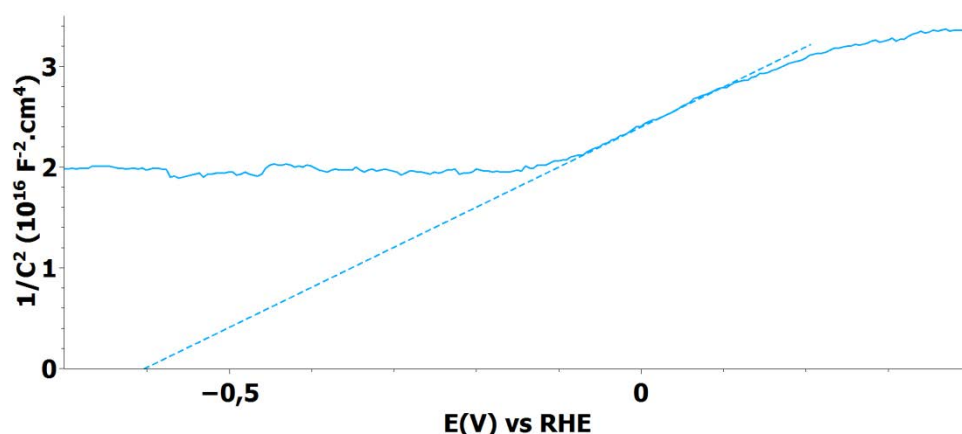


Figure 3.53: Courbes de Mott-Schottky de SrTiO_3 non-dopé et calciné à 800°C, $f=1\text{kHz}$, $\text{pH}=6$.

3.4.3 Influence du dopage

Comme nous venons de le voir, le titanate de strontium est un semiconducteur de type n ; or, pour l'utiliser comme photocathode, il faut abaisser son niveau de Fermi, afin qu'il soit plus proche de la bande de valence. De plus, il possède une largeur de bande interdite supérieure à 3 eV, il absorbe donc seulement les photons situés dans l'UV. Notre objectif sera double : diminuer le band gap afin de pouvoir absorber dans le domaine du visible et abaisser son niveau de Fermi vers la bande de valence.

Pour cela, la stratégie que nous avons adoptée est le dopage du titanate de strontium. Nous allons donc doper tout d'abord par un cation trivalent, Fe^{3+} , afin de le substituer au titane, puis par un anion trivalent, N^{3-} , pour supprimer les lacunes d'oxygène et le substituer à l'oxygène.

a) Dopage au fer

Nous allons débuter l'étude de l'influence du dopage sur les performances du titanate de strontium par le dopage au fer.

Nous vérifions en premier lieu par diffraction des rayons X que nous avons bien synthétisé la pérovskite. Les diffractogrammes des échantillons de SrTiO_3 , non dopé et dopé au fer, et calcinés à 600°C ou 800°C sont rassemblés sur la figure 3.54. Seuls les pics de diffraction du titanate de strontium sont présents sur les diffractogrammes (excepté ceux du substrat de silicium), ainsi aucune autre phase secondaire n'est formée lors de cette synthèse.

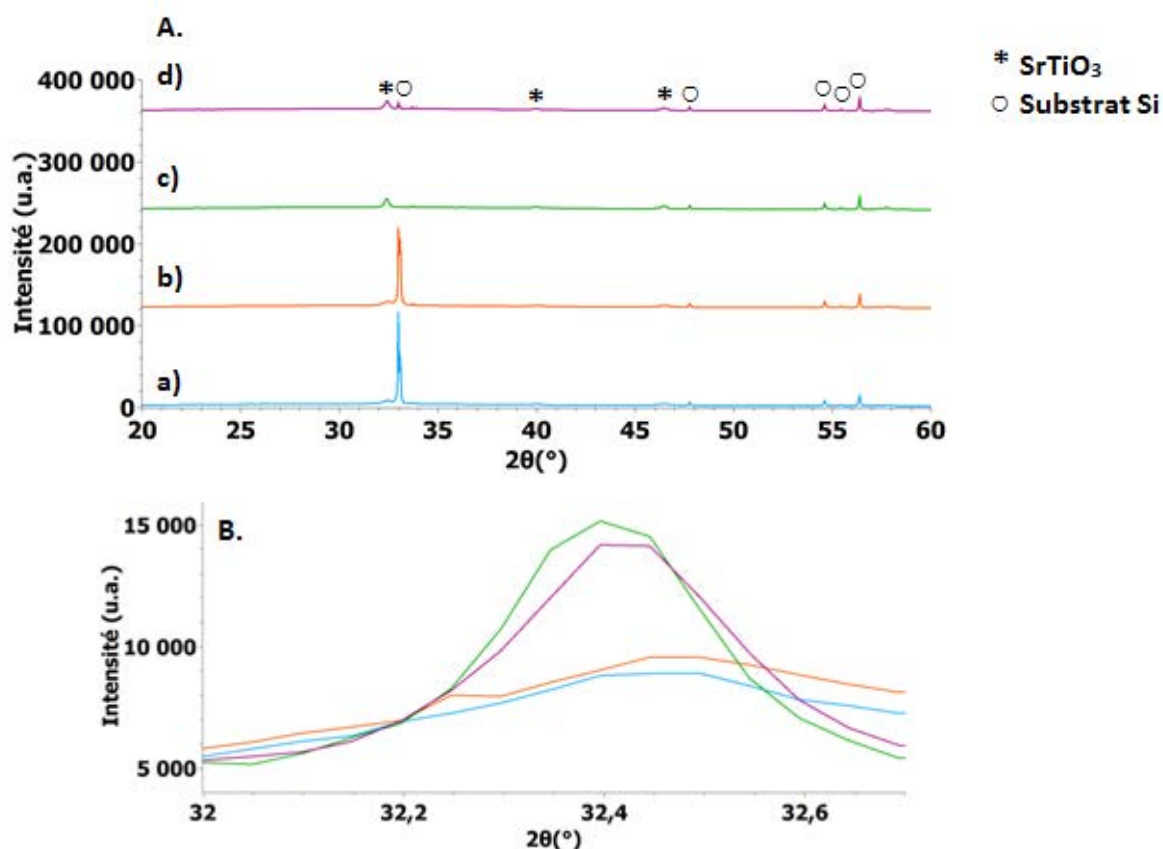
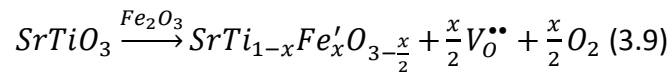


Figure 3.54: A. Diffractogrammes de SrTiO_3 non dopé, calciné à a) 600°C (en bleu), b) 800°C (en orange) et dopé au fer (3% atomique), calciné à c) 600°C (en vert) et d) 800°C (en violet). B. Zoom sur le pic de diffraction principal (110) des diffractogrammes A.

Un agrandissement sur le pic principal de diffraction de SrTiO_3 permet d'observer un léger décalage vers la gauche du pic de $2\theta \cong 0,05^{\circ} - 0,1^{\circ}$. Ce décalage est caractéristique d'un élargissement de la maille, qui peut s'expliquer par la substitution de l'atome de titane par l'atome de fer. En effet, le rayon ionique de Fe^{3+} est supérieur à celui de Ti^{4+} , tout en respectant le facteur de tolérance de Goldschmidt.

D'après la publication de Akhtar et al., lors du dopage du SrTiO_3 par le fer, le fer se substitue au titane. Pour compenser la différence de charge induite par cette substitution, il existe plusieurs voies possibles : la compensation par des trous, des lacunes d'oxygène ou bien l'autocompensation, i.e. la substitution du strontium par le fer simultanément. L'autocompensation est énergétiquement légèrement plus favorable (2,33 eV) que la compensation par une lacune d'oxygène (2,52 eV) [32]. Cependant, les rayons ioniques de

Sr^{2+} (1,18 Å) et celui de Fe^{3+} (0,79 Å) étant sensiblement différents, on aurait probablement remarqué une différence notable sur le spectre DRX si ces substitution avaient eu lieu. En effet, cette double substitution aurait surtout induit un rétrécissement de la maille et donc un déplacement des pics de diffraction de la pérovskite vers les grands angles, comme cela a été observé pour CaTiO_3 et BaTiO_3 . Nous faisons donc l'hypothèse que la substitution du titane par le fer a bien eu lieu puisqu'un décalage des pics de diffraction a été observé et qu'elle est compensée par des lacunes en oxygène. L'équation décrivant la substitution et la compensation qui ont lieu semble donc être :



Ce type de structure est connu pour présenter une conductivité de type p [33][34].

Enfin, la forme des pics de diffraction est différente avec et sans dopage au fer. En effet, le pic de diffraction (110) qui est plutôt aplati pour SrTiO_3 non dopé, présente une forme plus fine quand SrTiO_3 est dopé au fer. La largeur à mi-hauteur diminue avec le dopage, or la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur, on peut donc en conclure que la taille des cristallites augmente avec le dopage au fer. La taille des cristallites est calculée grâce à l'équation de Scherrer. La moyenne obtenue est de 28 nm avec dopage et avec une calcination à 600°C alors qu'elle est de 20 nm pour SrTiO_3 non dopé et calciné à 600°C. Il y a donc bien une augmentation de la taille des cristallites avec le dopage au fer, mais les valeurs calculées sont tout-de-même relativement proches.

Ensuite, la microstructure des couches de titanate de strontium a été observée par microscopie électronique à balayage. Les clichés SEM-FEG de la figure 3.55 montrent des surfaces similaires à celles obtenues pour le titanate de strontium non-dopé. L'échantillon « dense » n'est pas complètement dense mais poreux et l'échantillon mésoporeux ne présente pas une surface plane mais avec des pores de plusieurs dimensions, micrométriques et nanométriques.

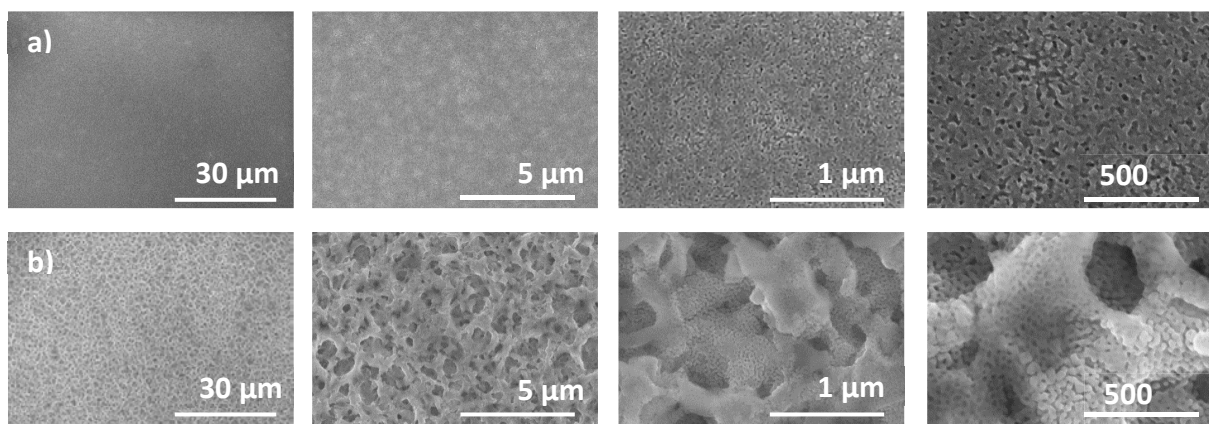


Figure 3.55: Clichés SEM-FEG de SrTiO_3 dopé au fer (3%) en ligne a) dense et b) mésoporeux calcinés pendant 1h à 600°C.

L'épaisseur des échantillons est mesurée à partir de clichés SEM-FEG réalisés sur des échantillons coupés en tranche. L'épaisseur des électrodes est donc d'environ 400 nm pour cinq couches déposées.

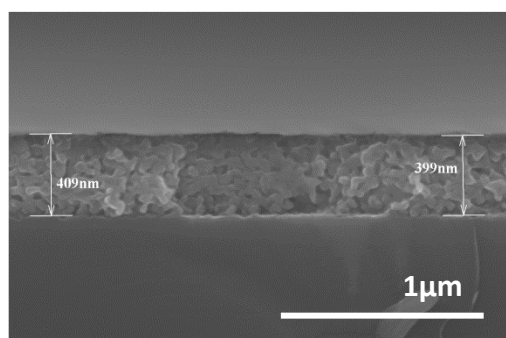


Figure 3.56: Cliché SEM-FEG en tranche de SrTiO_3 « dense » dopé au fer.

L'analyse dispersive en énergie permet de déterminer la quantité de chaque élément chimique présent dans nos couches. Ainsi, sur la figure 3.57 les différents éléments chimiques Sr, Ti et Fe sont présents et répartis sur la surface de façon homogène. On obtient parfois encore la présence de chlore sur la surface, résidus des précurseurs de titane et de strontium. Enfin, le rapport Sr/Ti est proche de 1 et le taux expérimental de dopage atomique en fer : $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ti})$ est environ égal à 3% à $\pm 0,2\%$.

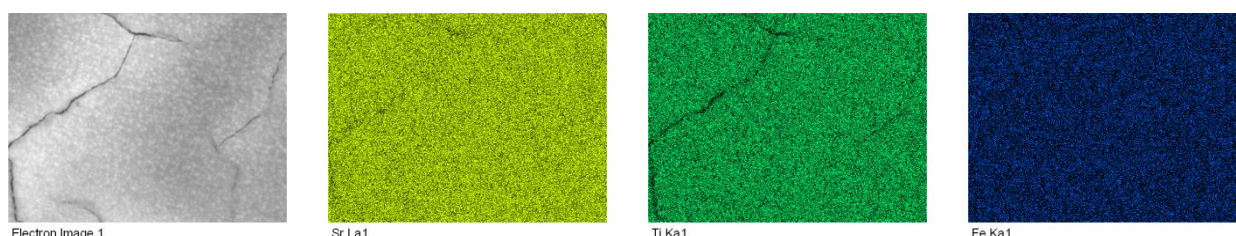


Figure 3.57: Cartographie des éléments chimiques présents sur la couche de SrTiO_3 dopé au fer en EDX.

Les couches de titanate de strontium dopé au fer sont déposées sur des substrats de quartz, recouverts de FTO sur l'une des faces afin d'effectuer les mesures en absorbance.

Les résultats sont rassemblés dans la figure 3.58 et le tableau 3.9. Nous constatons que SrTiO_3 est un semiconducteur qui possède deux band gaps, l'un direct et un indirect, qui correspondent aux valeurs rencontrées dans la littérature [35][26]. De plus, la largeur de bande interdite diminue quand on augmente le taux de dopage. En effet, sans dopage, la transition électronique a lieu entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales 3d du titane, tandis qu'avec le dopage au fer, la présence de lacunes en oxygène ionisées crée un niveau au-dessus de la bande de valence, ce qui réduit la largeur de la bande interdite.

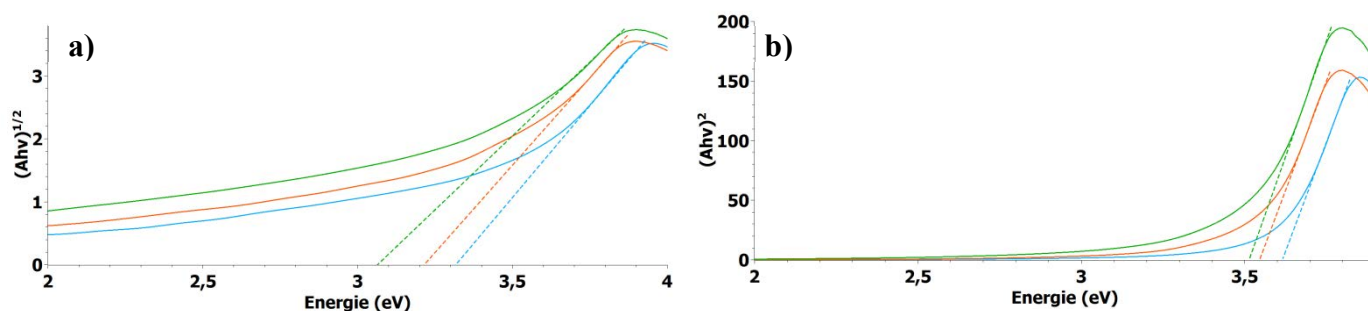


Figure 3.58: Courbe de Tauc de SrTiO_3 non dopé (en bleu) et dopé 1%Fe (en orange) et 2%Fe (en vert), calciné à 30 min à 600°C a) transition indirecte, b) transition directe.

Matériau	SrTiO_3	$\text{SrTiO}_3 + 1\%\text{Fe}$	$\text{SrTiO}_3 + 2\%\text{Fe}$
Gap indirect (eV)	3,3	3,2	3,1
Gap direct (eV)	3,6	3,5	3,5

Tableau 3.9: Valeurs de largeur de bande interdite de SrTiO_3 dopé au fer.

Les propriétés électrochimiques du titanate de strontium dopé au fer sont étudiées. Pour cela, les caractéristiques courant-tension des différents échantillons sont tracées dans un premier temps, en alternant les périodes sous illumination et dans l'obscurité, afin d'évaluer rapidement la valeur du photocourant en fonction du potentiel appliqué. Au cours de cette thèse, nous avons testé plusieurs taux de dopage en fer. Sur la figure 3.59, sont présentés le titanate de strontium non-dopé et dopé à 3% et 5% atomique en fer. D'après le tableau 3.10, on remarque que le meilleur photocourant est obtenu pour l'échantillon dopé à 3% en fer et pas pour celui dopé à 5% en fer. Pourtant, plus le taux de dopage est important, plus la conductivité est améliorée. Toutefois, la longueur de la zone de charge d'espace est inversement proportionnelle à la quantité de dopant, donc elle diminue avec le taux de dopage. Or, il existe un champ électrique au sein de cette zone qui permet de bien séparer les électrons et les trous, limitant ainsi les recombinaisons. Il existe donc un taux de dopage optimum. Néanmoins, les valeurs de photocourant sont tout-de-même très faibles, une explication possible est que la largeur de bande interdite est encore très grande (>3 eV) malgré le dopage. Ainsi, les électrodes absorbent très peu de photons dans le domaine du visible, or la lampe utilisée lors des mesures électrochimiques est munie d'un filtre UV, ce qui pourrait expliquer ce résultat.

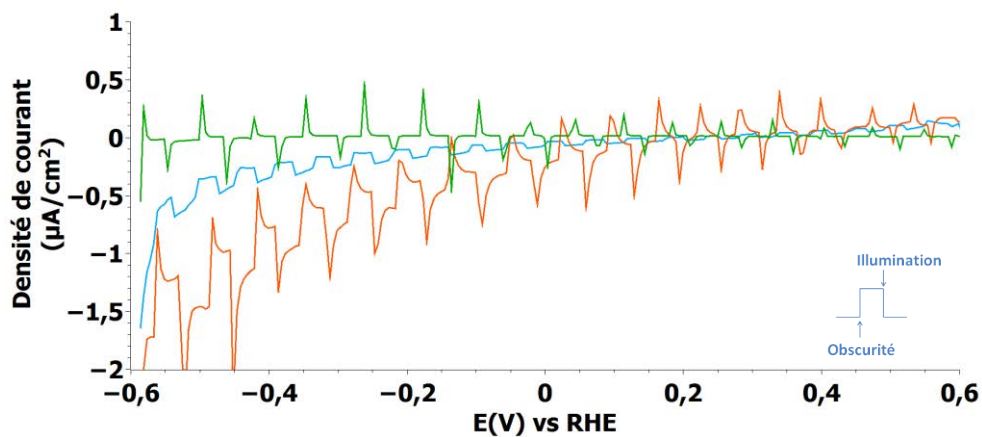


Figure 3.59: Courbe courant-tension de SrTiO_3 « dense » non-dopé (en bleu), dopé à 3% en fer (en orange) et dopé à 5% en fer (en vert), pH=7, $v=20$ mV/s.

0V vs RHE	SrTiO_3	$\text{SrTiO}_3 + 3\% \text{ Fe}$	$\text{SrTiO}_3 + 5\% \text{ Fe}$
Photocourant à l'équilibre ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-0,06	-0,04	0
Photocourant transitoire ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0	-0,97	-0,39

Tableau 3.10: Valeurs de photocourant de SrTiO_3 dense non-dopé et dopé au fer (3 et 5% atomique), à 0V vs RHE et pH=7

Nous effectuons ensuite une chronoampérométrie du titanate de strontium dopé à 3% atomique en fer, afin de connaître le photocourant obtenu à 0V vs RHE, pH=8 avec et sans UV. Nous constatons que le photocourant est stable au cours du temps mais que les valeurs de photocourant obtenues sont cependant faibles : $-2,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sans UV et $-3,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec UV. Il y a tout-de-même une augmentation du photocourant en présence d'UV, cela peut s'expliquer par la valeur élevée de la largeur de bande interdite du titanate de strontium. En effet, même dopé, son band gap est supérieur à 3 eV.

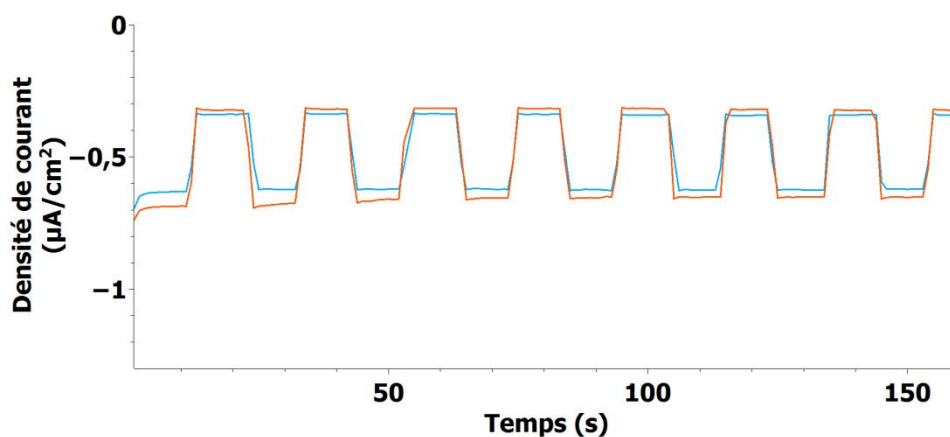


Figure 3.60: Chronoampérométrie à 0V vs RHE de SrTiO_3 « mésoporeux » dopé au fer (3% atomique), sans UV (en bleu) et avec UV (en orange), pH=8.

b) Dopage à l'azote

Le titanate de strontium a ensuite été dopé par de l'azote dont les orbitales p sont plus hautes en énergie que celles de l'oxygène qui composent majoritairement la bande de valence. Le but recherché est de diminuer la largeur de la bande interdite afin de pouvoir absorber dans le domaine du visible.

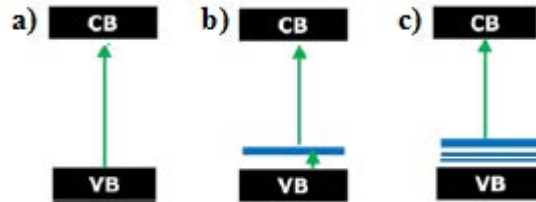
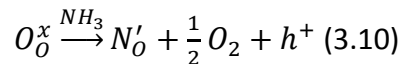


Figure 3.61: Modèle de transport électron-trou pour a) SrTiO₃ non dopé, b) SrTiO₃ dopé à l'azote (4,17% atom.) et c) SrTiO₃ dopée à l'azote (8,33% atom.) d'après [36].

Comme on peut le voir sur la figure 3.61, le dopage à l'azote crée un niveau d'impuretés de plus haute énergie que la bande de valence, qui induit la formation d'un petit gap entre les états O 2p et les états N 2p. En augmentant la quantité d'impuretés, il y a une hybridation des orbitales N 2p et O 2p qui diminue la largeur de bande interdite, permettant ainsi d'absorber la lumière visible [36].

L'azote en s'insérant dans la structure pérovskite devrait se positionner sur les sites de l'oxygène soit au niveau des lacunes d'oxygène, soit en se substituant à l'oxygène, selon l'écriture de Kröger-Vink :



Il peut également s'insérer dans les sites interstitiels [37] mais sachant que la nitruration a été effectuée en milieu pauvre en oxygène, la substitution est plus probable pour stabiliser le système. Contrairement au cas où l'atmosphère est riche en oxygène, dans ce cas c'est l'occupation sur les sites interstitiels qui est préférable. Ce type de dopage peut également être réalisé avec d'autres anions comme le soufre par exemple [38].

La structure cristalline est analysée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de SrTiO₃ avant et après dopage à l'azote sont rassemblés sur la figure 3.62. Ils montrent bien qu'on retrouve les pics de diffraction caractéristiques du titanate de strontium dans les deux cas.

En zoomant sur le pic (110), pic principal de diffraction de SrTiO₃, la position du pic n'est pas décalée après dopage. Toutefois, la largeur du pic (110) diminue après dopage à l'azote. Cela signifie que la taille des cristallites augmente. En effet, la largeur à mi-hauteur des pics est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Grâce à l'équation de Scherrer, la taille moyenne des cristallites est calculée. Elle est d'environ 20 nm avant dopage et augmente légèrement à environ 28 nm après dopage à l'azote.

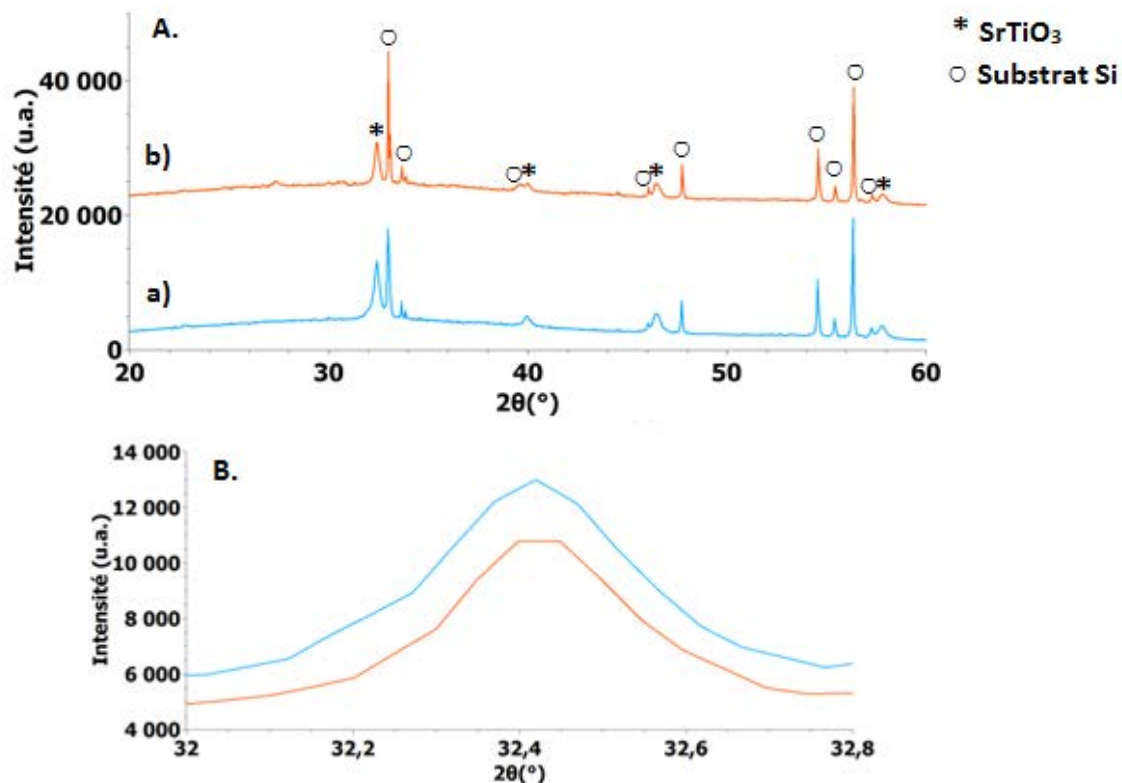


Figure 3.62: A. Diffractogrammes de SrTiO_3 a) avant et b) après dopage à l'azote, calciné à 600°C . B. Zoom sur le pic de diffraction principal (110) des diffractogrammes A.

Les surfaces du titanate de strontium dopé à l'azote sont ensuite analysées par microscopie électronique à balayage. Les clichés SEM-FEG de la figure 3.63 sont sensiblement identiques à ceux obtenus pour SrTiO_3 non dopé. Ainsi, le dopage à l'azote n'altère pas la mésostructure des électrodes.

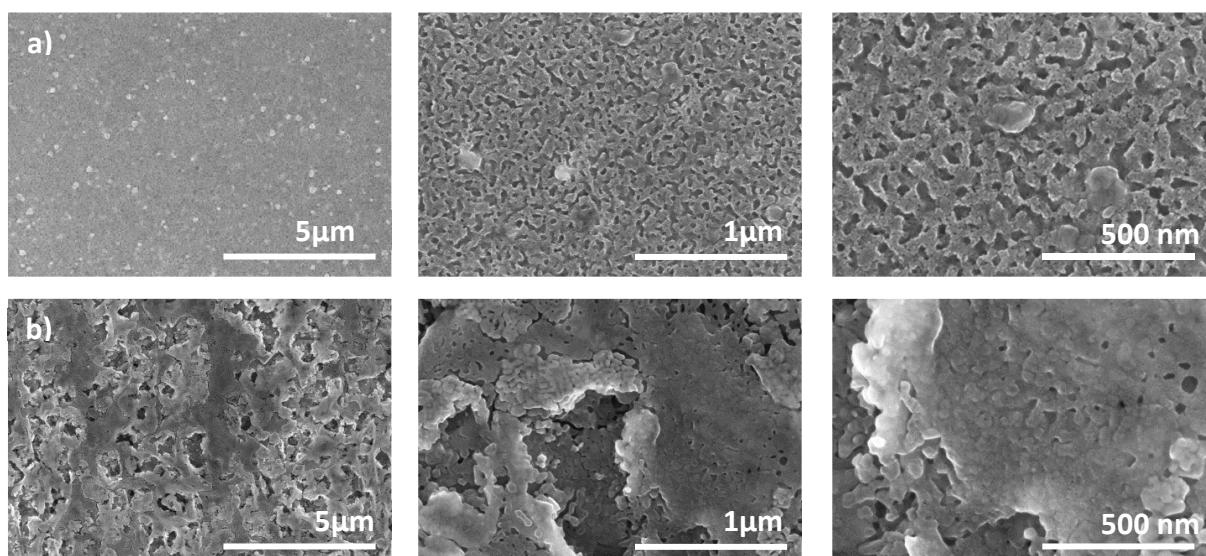


Figure 3.63: Clichés SEM-FEG de SrTiO_3 dopé à l'azote calciné pendant 1h à 800°C + 1h à 800°C sous flux d'ammoniac a) « dense » et b) « mésoporeux ».

L'analyse dispersive en énergie permet de connaître la composition atomique de nos électrodes. Les parties intéressantes des spectres EDX obtenus pour les échantillons de titanate de strontium avant et après dopage à l'azote sont rassemblés sur la figure 3.64.

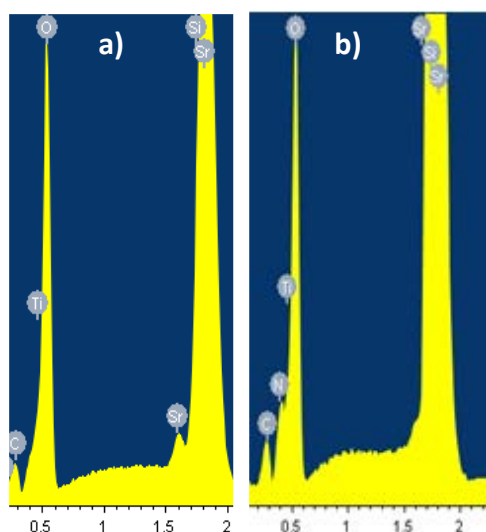


Figure 3.64 : Zoom sur une partie des spectres EDX de SrTiO_3 a) non-dopé, b) dopé à l'azote.

En comparant les spectres obtenus (figure 3.64), on voit bien l'apparition du pic d'azote après avoir effectué la nitruration. Il n'a pas été possible en revanche de quantifier réellement l'azote à cause d'une mauvaise déconvolution des différents pics présents par le logiciel. Ainsi, l'azote est bien présent et diffuse au sein du matériau. Or, la diffusion suit une loi d'Arrhénius ; ainsi, lorsqu'on augmente la température du traitement thermique sous ammoniac, l'azote diffuse davantage dans le matériau et le taux de dopage devrait augmenter en conséquence.

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence du taux de dopage en azote de SrTiO_3 sur ses propriétés électrochimiques. Une chronoampérométrie à 0V vs RHE est effectuée, en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination toutes les dix secondes.

Tout d'abord, les courbes de courant en fonction du temps reportées sur la figure 3.65 montrent que le photocourant augmente avec la température du traitement thermique, ce qui est confirmé par le tableau de valeurs du photocourant pour chaque échantillon à 0V vs RHE. Cela peut s'expliquer par une meilleure cristallinité d'une part, mais surtout grâce à l'insertion de l'azote dans le matériau dont le taux de dopage atomique devrait augmenter avec la température de calcination d'après la loi d'Arrhénius.

En outre, les échantillons mésoporeux présentent de meilleurs résultats que les échantillons denses, peut-être parce qu'ils présentent une plus grande surface spécifique et qu'ainsi l'azote s'insère davantage au sein du matériau. Cependant, cette hypothèse n'est pas vérifiable car nous n'avons pas de mesures quantitatives du taux d'azote, ni de la surface spécifique des échantillons.

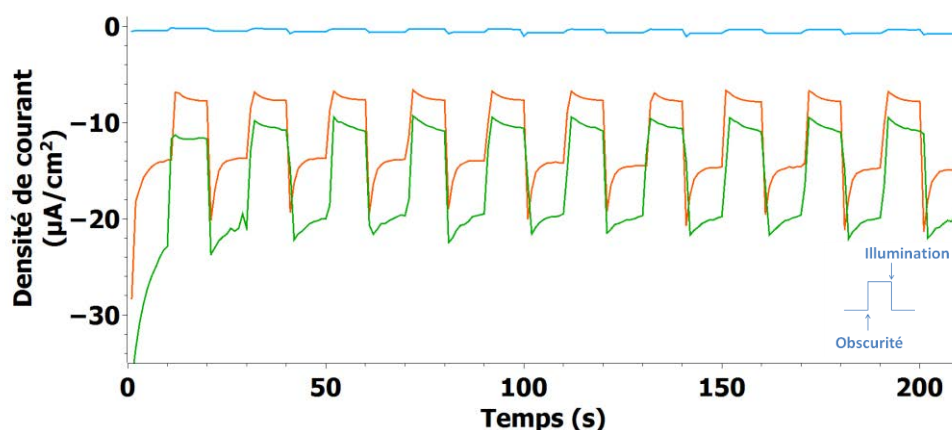


Figure 3.65: Chronoampérométrie à 0V vs RHE de SrTiO_3 « mésoporeux » dopé à l'azote et calciné à différentes températures de calcination : 1h à 700°C (en bleu), à 800°C (en orange) et 900°C (en vert), pH=8.

Echantillon	Photocourant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Température de calcination	
		700°C	800°C
SrTiO₃ dopé à l'azote dense	Stable	-0,1	-0,3
	Transitoire	-0,2	-0,5
SrTiO₃ dopé à l'azote mésoporeux	Stable	-3,6	-6
	Transitoire	-4,1	-12,5

Tableau 3.11: Valeurs de photocourant obtenues à 0V vs RHE, pH=8, du titanate de strontium dopé à l'azote, dense et mésoporeux, calciné 1h à 700°C et à 800°C.

Les courbes courant-tension ont également été tracées, dans l'obscurité et sous illumination (figure 3.66), afin d'observer une éventuelle évolution des courbes en fonction de la température de calcination.

Clairement, la différence entre les courbes en pointillés et en trait plein augmente avec la température de calcination, ce qui corrobore les résultats obtenus en chronoampérométrie. Le point intéressant sur la figure 3.66 concerne le potentiel auquel le photocourant s'annule à chaque température. Pour une température de calcination et de nitruration de 700°C, le photocourant s'annule vers 0,3V vs RHE; à 800°C, vers 0,4V vs RHE et à 900°C, vers 0,7V vs RHE. Si on se reporte à l'équation de Gärtner-Butler, ce potentiel devrait être proche du potentiel de bandes plates du matériau. Ce résultat suggère donc que le potentiel de bandes plates se déplace vers les potentiels positifs avec l'augmentation de la température de nitruration. En effet, plus la température augmente, plus l'azote diffuse facilement et en quantité au sein du matériau. Celui-ci substitue l'oxygène, ce qui est compensé par un trou. Par conséquent, le dopage à l'azote permet potentiellement de changer la nature du semiconducteur, et plus le matériau est dopé à l'azote, plus il y aura de trous créés.

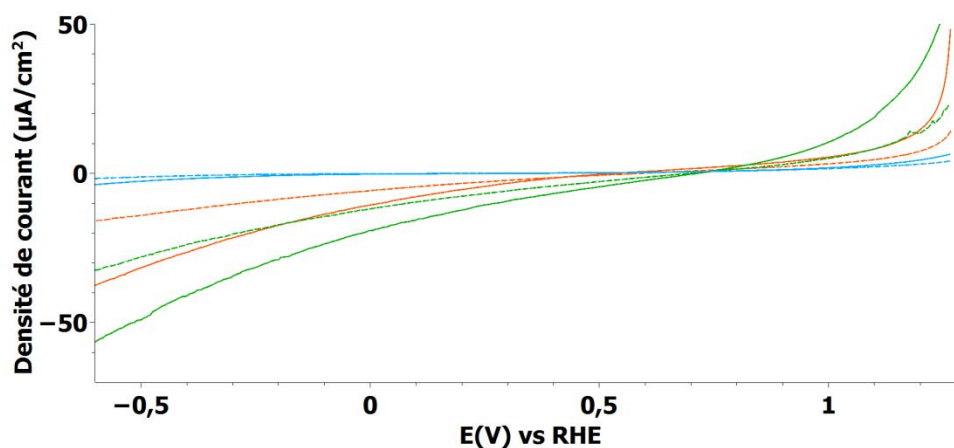


Figure 3.66: Courbes courant-tension de SrTiO_3 « mésoporeux » dopé à l'azote et calciné à différentes températures de calcination : 1h à 700°C (en bleu), à 800°C (en orange) et 900°C (en vert), pH=8, $v = 20 \text{ mV/s}$. Les courbes en pointillés sont obtenues dans l'obscurité et les courbes en trait plein sous illumination.

En conclusion, le dopage à l'azote ne modifie pas la structure du titanate de strontium. En revanche, le photocourant généré est nettement meilleur que lors du dopage au fer. Et celui-ci augmente avec la température de nitruration, grâce à une meilleure insertion de l'azote au sein du matériau. La différence de charges induite par la substitution de l'oxygène par l'azote est compensée par des trous. Ainsi plus le taux d'azote augmente, plus la concentration de trous augmente. En conséquence de quoi, le potentiel de bandes plates est translaté vers les potentiels positifs, se rapprochant ainsi de la bande de valence, ce qui change la nature du semiconducteur.

c) Co-dopage au fer et à l'azote

Si les performances électrochimiques ont été améliorées grâce au dopage au fer d'une part et au dopage à l'azote d'autre part, et la nature du semiconducteur modifiée grâce au dopage à l'azote. L'idée à présent est d'effectuer un co-dopage au fer et à l'azote. En effet, le dopage au fer, bien qu'il améliore le photocourant, génère des lacunes en oxygène d'après notre hypothèse de compensation de l'insertion du fer. Or, les lacunes d'oxygène sont des centres de recombinaison des paires électron-trou photogénérées [39]. L'insertion d'azote pourrait permettre de supprimer ces lacunes, ainsi que de changer la nature du semiconducteur. Nous allons donc à présent étudier s'il existe une synergie entre les deux qui pourraient exalter les propriétés électrochimiques du titanate de strontium comme potentiel semiconducteur de type p. Le co-dopage au fer et à l'azote a déjà été étudié dans la littérature pour TiO_2 comme photocatalyseur [40] [41].

Lors de l'analyse des échantillons de titanate de strontium dopé au fer et à l'azote en diffraction des rayons X sur la figure 3.67, les pics de diffraction caractéristiques de la pérovskite sont bien présents.

Puis, un zoom sur le pic principal de diffraction indique un léger décalage vers les plus petits angles suite à l'insertion du fer dans la maille ; puis, l'insertion de l'azote dans la

maille ne semble pas modifier la position du pic. En revanche, le pic est plus aplati mais la largeur mi-hauteur est sensiblement la même avant et après dopage à l'azote de l'échantillon de titanate de strontium déjà dopé au fer. Ainsi, sans dopage on obtient en moyenne une taille de cristallite d'environ 20 nm pour SrTiO_3 , 28 nm pour SrTiO_3 dopé au fer (3% atom.) et 29 nm pour SrTiO_3 dopé au fer et à l'azote. La différence de taille de cristallites pour les échantillons dopés n'est pas suffisante pour en dégager une tendance.

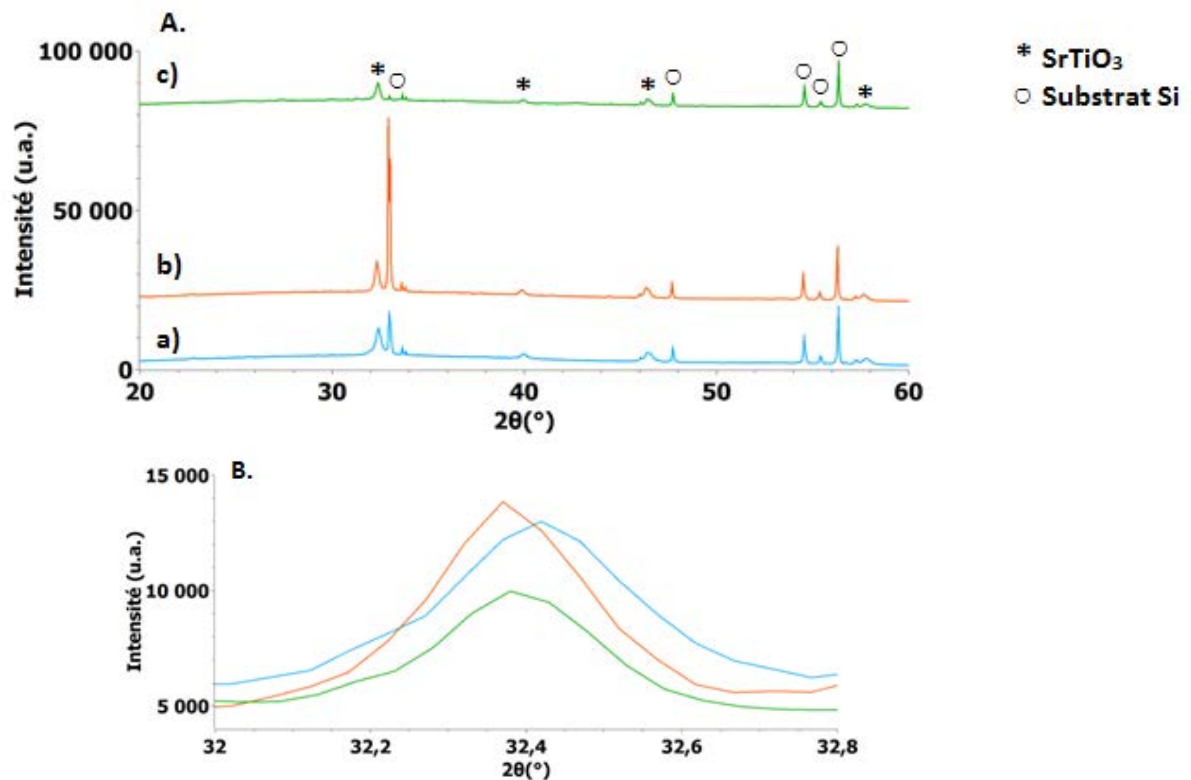
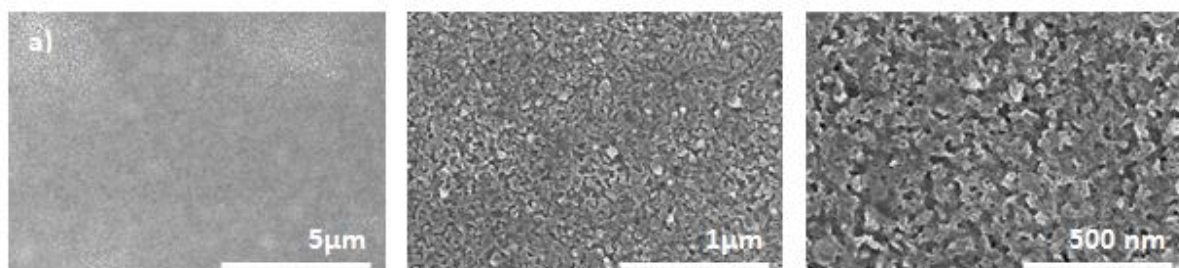


Figure 3.67: Diffractogrammes de SrTiO_3 a) seul, b) dopé au fer (3% atomique) et c) dopé au fer et à l'azote, calciné à 600°C et zoom sur le pic de diffraction principal (110) de SrTiO_3 .

L'analyse de la surface des échantillons par microscopie électronique à balayage n'indique pas d'altération de la surface par le co-dopage au fer et à l'azote des couches de SrTiO_3 « denses » ou « mésoporeuses ». En effet, les clichés SEM-FEG de la figure 3.68 sont sensiblement similaires à ceux obtenus avant dopage.



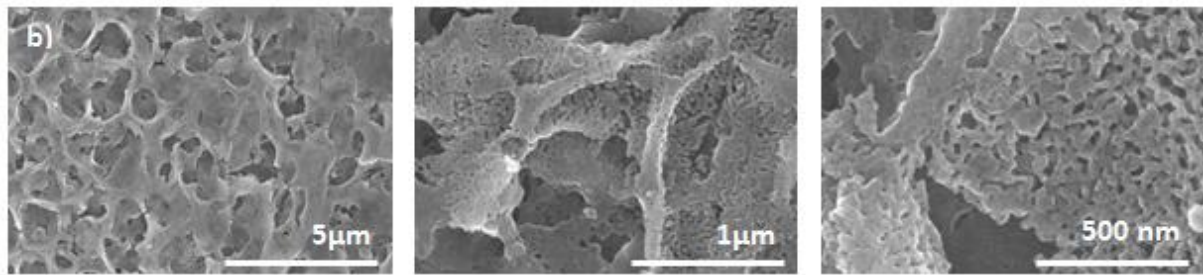


Figure 3.68: Clichés SEM-FEG de SrTiO_3 dopé au fer 3% et à l'azote calciné pendant 1h à 800°C + 1h à 800°C sous flux d'ammoniac a) dense et b) mésoporeux

L'analyse dispersive en énergie donne des résultats intéressants. Tout d'abord, on retrouve bien un taux de dopage en fer expérimental autour de 3% (+/- 0.5%), ce qui est proche du taux de dopage théorique. Sur la figure 3.69, l'apparition d'un pic correspondant à l'azote confirme son insertion au sein du matériau. On ne peut pas prendre en compte la valeur quantitative du taux d'azote car celle-ci n'a aucune valeur physique (<0), dû à une mauvaise déconvolution des différents pics en présence. Cependant, nous pouvons commenter l'évolution relative du pic d'azote en fonction de la température du traitement thermique.

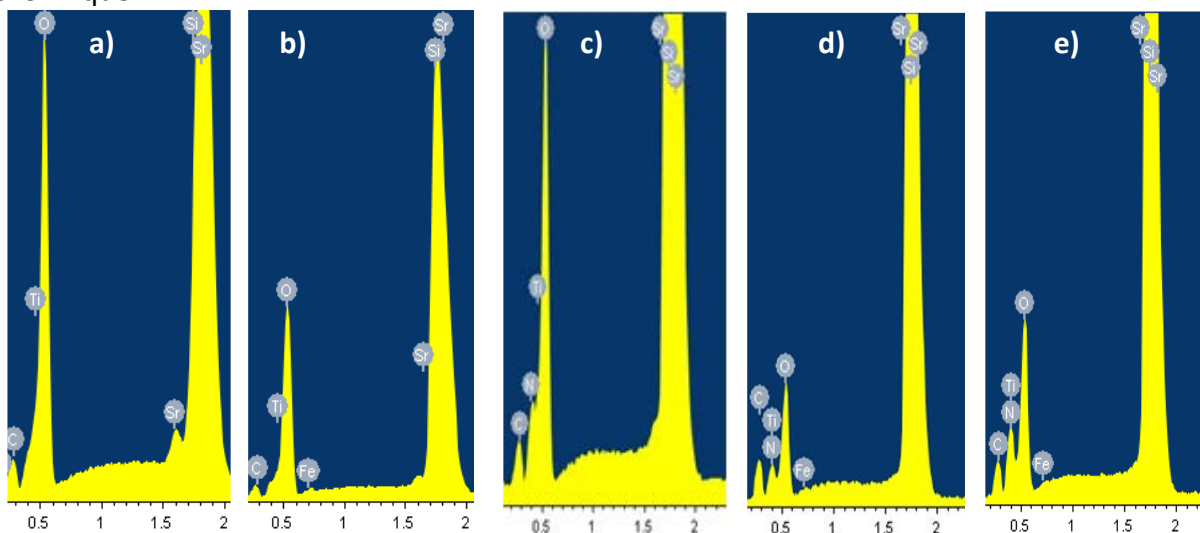


Figure 3.69 : Zoom sur une partie des spectres EDX de SrTiO_3 a) non-dopé, b) dopé au fer, c) dopé à l'azote, d) dopé au fer et à l'azote à 800°C et e) dopé au fer et à l'azote à 900°C .

L'évolution du pic d'azote en fonction des conditions peut s'expliquer de la façon suivante :

- Le taux d'azote présent dans le matériau augmente avec la température du traitement thermique.

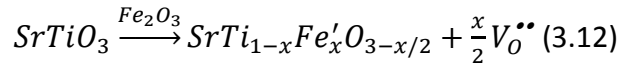
Cela peut s'expliquer par la dépendance de la diffusion à la température, l'azote va s'insérer plus facilement dans le matériau pour une même durée si on augmente la température car les atomes diffusent s'ils ont une énergie supérieure à l'énergie d'activation nécessaire. Plus la température augmente, plus le nombre d'atomes possédant l'énergie suffisante pour diffuser augmente, selon la loi de distribution suivante:

$$n = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{kT}} \quad (3.11)$$

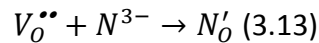
avec m la masse de l'azote, k la constante de Boltzmann, v la vitesse des atomes et T la température.

- Le taux d'azote présent dans le matériau est plus important quand le titanate de strontium est déjà dopé au fer.

Si on reprend l'équation du dopage au fer, selon notre hypothèse de compensation par les lacunes d'oxygène, on a :



Ainsi, l'azote peut s'insérer dans la maille à la place des lacunes d'oxygène créées lors de l'insertion du fer, selon l'équation :



En effet, les atomes se déplacent d'autant mieux qu'il y a des lacunes dans le réseau cristallin. Puis, une fois les lacunes d'oxygènes comblées, l'azote éventuellement supplémentaire peut se substituer à l'oxygène présent dans le matériau, amenant ainsi un excès de charges négatives compensées probablement par des trous.

L'absorbance UV visible des échantillons de titanate de strontium dopé au fer à 3% atomique avant et après traitement thermique sous ammoniac est ensuite mesurée. D'après la figure 3.70 où sont reportés les spectres, l'absorbance dans le domaine du visible est clairement plus importante après dopage à l'azote.

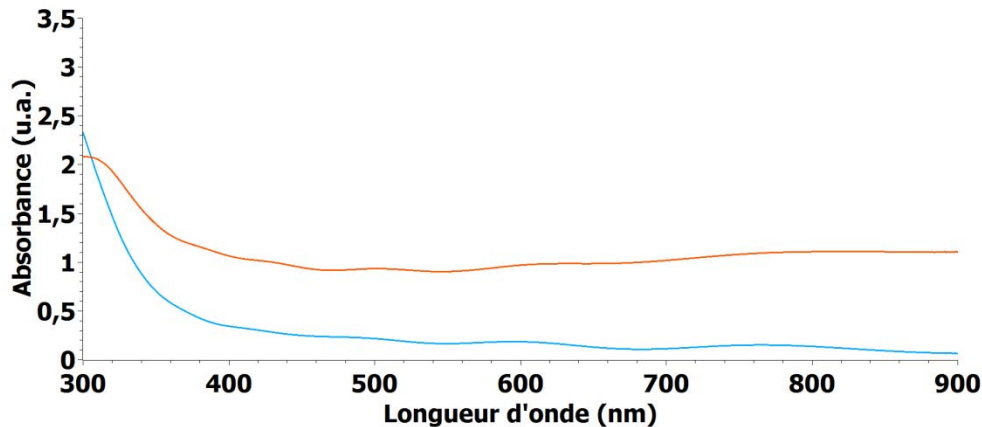


Figure 3.70: Courbes d'absorbance de SrTiO_3 « mésoporeux » dopé au fer (en bleu) et au fer et à l'azote (en orange).

Les courbes de Tauc sont ensuite tracées, à partir des spectres d'absorbance, afin de connaître la valeur de largeurs de bande interdite. A nouveau, nous retrouvons la présence de deux gaps, l'un direct et l'autre indirect.

L'extrapolation de la partie linéaire des différentes courbes permet d'extraire la valeur de la largeur de bande interdite des différents échantillons. Les valeurs sont reportées dans le tableau 3.12.

Une diminution des deux largeurs de bande interdite est observée après dopage à l'azote. Initialement, on avait trouvé une largeur de bande interdite pour le gap indirect de 3,3 eV pour SrTiO_3 non dopé ; après dopage au fer et à l'azote, ce gap diminue de façon significative à une valeur de 2,2 eV.

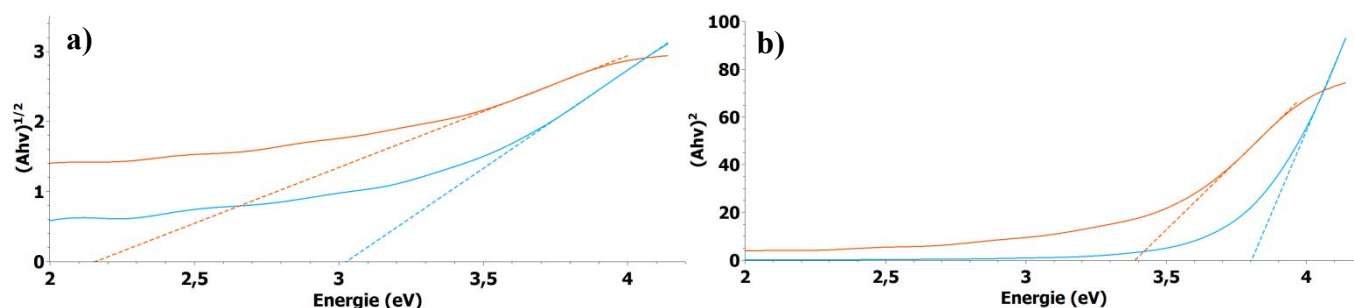


Figure 3.71: Courbe de Tauc de SrTiO_3 dopé au fer (en bleu) et dopé au fer et à l'azote (en orange) calciné à 30 min à 900°C a) transition indirecte, b) transition directe.

Echantillon	$\text{SrTiO}_3 + 3\%\text{Fe}$	$\text{SrTiO}_3 + 3\%\text{Fe} + 3\%\text{N}$
Gap indirect (eV)	3	2,2
Gap direct (eV)	3,8	3,4

Tableau 3.12: Valeurs de largeur de bande interdite de SrTiO_3 dopé au fer et à l'azote.

A présent, nous allons mesurer le photocourant généré par ces électrodes. La figure 3.72 montre le meilleur photocourant obtenu pour SrTiO_3 , dopé à 3% atomique en fer et en azote. Lors de cette chronoampérométrie à 0V vs RHE, le photocourant à l'équilibre obtenu est d'environ $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et le photocourant transitoire d'environ $-380 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La valeur du photocourant transitoire est importante par rapport au photocourant à l'équilibre, il est probable que des charges soient piégées dans des états de surface à l'interface électrode/électrolyte.

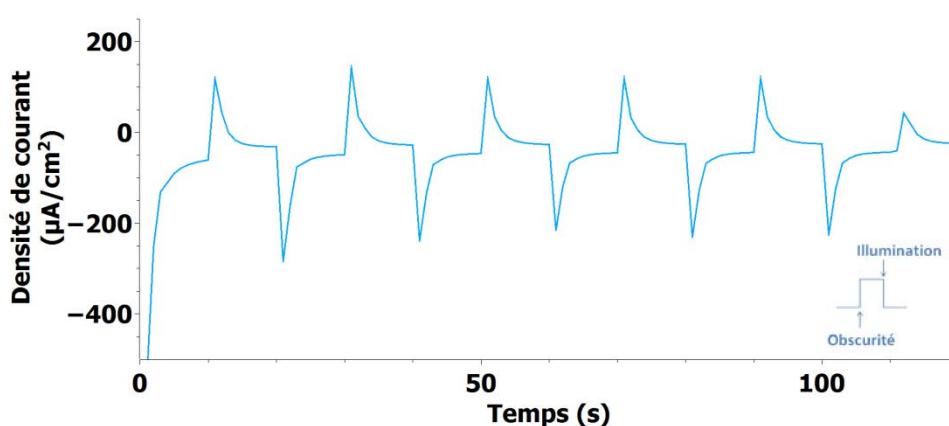


Figure 3.72: Chronoampérométrie de SrTiO_3 « dense » dopé au fer (3% atomique) et calciné pendant 1h à 600°C, à 0V vs RHE, pH=8.

D'autres valeurs de photocourant obtenues pour des électrodes calcinées à 700°C et 800°C sont reportées dans le tableau suivant :

Echantillon	Photocourant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Température de calcination	
		700°C	800°C
SrTiO ₃ dopé au fer (3% atom.) et à l'azote dense	A l'équilibre	-0,4	-11
	Transitoire	-0,8	-12,2
SrTiO ₃ dopé au fer (3% atom.) et à l'azote mésoporeux	A l'équilibre	-0,007	-33,1
	Transitoire	-0,6	-39

Tableau 3.13: Valeurs de photocourant obtenues à 0V vs RHE, pH=7, du titanate de strontium dopé au fer et à l'azote, dense et mésoporeux, calciné 1h à 700°C et à 800°C.

Une tendance générale semble se dégager du tableau ci-dessus : les photocourants sont meilleurs quand on augmente la température de calcination, probablement dû à un plus fort taux de dopage en azote. En effet, plus on augmente la température du traitement thermique sous ammoniac, plus le taux d'azote dans le matériau est important, ce qui peut s'expliquer par une plus grande diffusion (suivant une loi de type Arrhénius).

L'influence de la mésoporosité est discutable car les échantillons « denses » présentent une porosité naturelle.

Enfin, les valeurs obtenues après dopage au fer et à l'azote sont nettement supérieures à celles obtenues avec le titanate de strontium non-dopé ou dopé seulement au fer ou à l'azote. L'explication probable est la réduction de la largeur de bande interdite qui permet désormais d'absorber dans le visible, sachant que pour les mesures électrochimiques, on utilise un filtre UV (et un filtre infra-rouge).

Enfin, la courbe de Mott-Schottky du titanate de strontium dopé au fer et à l'azote est tracée à $f=1$ kHz (cf. figure 3.73). L'extrapolation de la partie linéaire jusqu'à $1/C^2 = 0$ permet de déterminer le potentiel de bandes plates.

Le premier élément notable est le changement de pente de la courbe. Sans dopage, la pente de la droite obtenue était positive, indiquant ainsi que le semiconducteur est de type n (cf. figure 3.53). Tandis qu'après dopage, la pente de la courbe est négative, ce qui est caractéristique d'un semiconducteur de type p. Le dopage a donc permis de changer la nature du semiconducteur. En effet, pour un taux de dopage x en fer et un taux de dopage y en azote, on a:

$$\text{Pour } y < \frac{x}{2}: \text{SrTiO}_3 \xrightarrow{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NH}_3} \text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}'_x\text{O}_{3-\frac{x}{2}}\text{N}'_y + \left(\frac{x}{2} - y\right)V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \frac{x}{2}\text{O}_2 + 3yh^+ \quad (3.14)$$

$$\text{Pour } y \geq \frac{x}{2}: \text{SrTiO}_3 \xrightarrow{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NH}_3} \text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}'_x\text{O}_{3-\frac{x}{2}-\frac{y-\frac{x}{2}}{2}}\text{N}'_y + \left(\frac{x}{2} + \frac{y-\frac{x}{2}}{2}\right)\text{O}_2 + \left(y - \frac{x}{2} + \frac{3x}{2}\right)h^+ \quad (3.15)$$

Ainsi, dans les deux cas, il y a une compensation par des trous, ce qui oriente bien la nature du semiconducteur vers un type p.

Le changement de nature du matériau est confirmé par la translation du potentiel de bandes plates vers les potentiels positifs après dopage. En effet, sans dopage, le potentiel de bandes plates de SrTiO₃ est situé à -0,6V vs RHE, tandis qu'à présent SrTiO₃ dopé au fer (3% atom.) et à l'azote possède un potentiel de bandes plates situé à 1,8V vs RHE. Ainsi, le niveau

de Fermi initialement proche de la bande de conduction est désormais près de la bande de valence, en prenant en compte la diminution de la largeur de bandes interdites grâce à la position des orbitales 2p de l'azote, plus hautes en énergie que celles de l'oxygène.

Enfin, la quantité de dopant est calculée à partir de la pente de la partie linéaire, elle est environ égale à 10^{12} cm^{-3} . Sans dopage, le titanate de strontium est un semiconducteur de type n, ainsi les dopants sont de type donneurs, tandis qu'après dopage, les dopants sont de type accepteurs. Ce sont donc des dopants de nature différente. Les valeurs calculées sont toutefois relativement faibles, par rapport aux quantités habituellement citées dans la littérature.

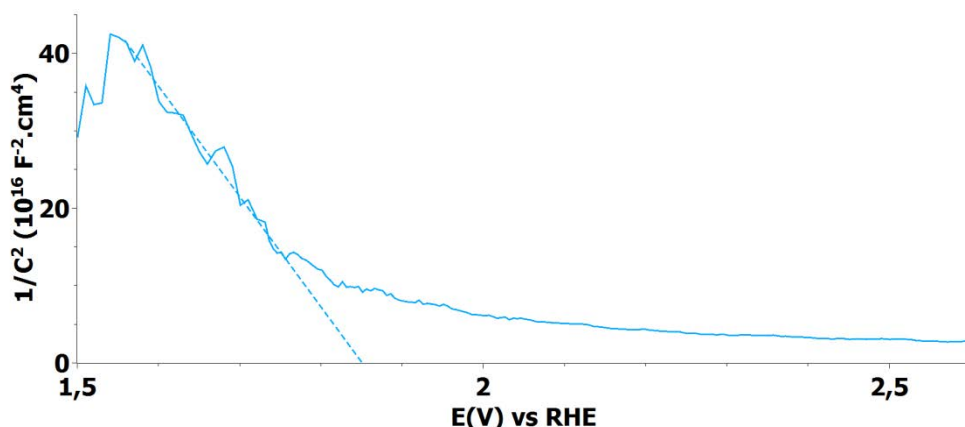


Figure 3.73: Courbes de Mott-Schottky de SrTiO_3 dopé au fer (3% atom.) et à l'azote, calciné à 800°C , $f=1 \text{ kHz}$, $\text{pH}=6$.

En conclusion, l'étude du dopage au fer puis du co-dopage au fer et à l'azote du titanate de strontium a permis de mettre en lumière une diminution de la largeur de bande interdite grâce à l'introduction de dopants. Tout d'abord, comme dans le cas des deux précédentes pérovskites, le niveau de Fe^{3+} est situé au-dessus de la bande de valence de BaTiO_3 , la transition de ce niveau vers la bande de conduction de SrTiO_3 est moins énergétique que celle depuis sa bande de valence. En revanche, contrairement aux deux autres titanates, la substitution du titane par le fer semble avoir été compensée par la création de lacunes d'oxygène.

Le co-dopage au fer et à l'azote diminue encore la largeur de bande interdite, grâce à l'énergie des orbitales de l'azote, plus hautes en énergie que celles de l'oxygène. De plus, le photocourant est nettement meilleur qu'en l'absence de dopage ou dopé par un seul des deux dopants étudiés. Bien que celui-ci demeure relativement faible (quelques dizaines de microampères par cm^2), les meilleurs photocourants sont obtenus avec cette pérovskite. Une explication possible est que le mécanisme de compensation de charges lié à la substitution du titane par le fer, permet à l'azote de s'insérer plus facilement et donc en plus grande quantité dans la structure pérovskite. Or, plus la quantité d'azote au sein de l'électrode est importante, meilleur est le photocourant. En outre, ce co-dopage permet de supprimer les lacunes d'oxygène, qui sont connues pour être des centres de recombinaison de charges. Enfin, cela a surtout permis de changer la nature de SrTiO_3 en semiconducteur

de type p. Il est donc désormais possible de l'utiliser comme photocathode pour la photoélectrolyse de l'eau. Il reste néanmoins un travail d'optimisation à effectuer à la fois sur la composition de l'électrode (quantité de dopants) ainsi que sur la mésostructure de l'électrode afin d'augmenter l'interface électrode/électrolyte, pour que ce matériau exhibe de meilleurs photocourants.

Conclusion

En nous appuyant sur une étude DFT réalisée par Castelli, certaines propriétés de trois pérovskites : CaTiO_3 , BaTiO_3 et SrTiO_3 ont retenu notre attention. La stabilité sous forme pérovskite, la position des bandes de conduction et de valence et la stabilité en milieux aqueux de ces titanates permettent d'envisager leur utilisation en tant que photoélectrode dans le cadre de la photoélectrolyse de l'eau. Cependant, ces matériaux possèdent des largeurs de bande interdite relativement élevées ($>3\text{eV}$) et sont connus pour être des semiconducteurs de type n. Or, l'objectif de cette thèse est de mettre au point des photocathodes pour effectuer uniquement la réaction de réduction des protons. Pour cela, nous recherchons des semiconducteurs de type p.

La stratégie que nous avons adoptée est le dopage. Tout d'abord, les pérovskites ont été dopées par un ion aliovalent, Fe^{3+} afin de substituer Ti^{4+} . Dans le cas de CaTiO_3 et BaTiO_3 , les résultats obtenus en diffraction des rayons X, ainsi que les courbes courant-tension nous ont conduits à émettre l'hypothèse d'une autocompensation de charges. Ainsi, le fer substitue le titane et l'alcalino-terreux. Dans le cas de SrTiO_3 , une compensation par des lacunes d'oxygène semble plutôt l'hypothèse privilégiée. Le dopage au fer n'a pas permis de changer la nature du semiconducteur mais de réduire la largeur de bande interdite, grâce à des transitions des orbitales 3d du fer, plus hautes en énergie que la bande de valence de titanates, vers la bande de conduction. Ensuite, les pérovskites ont été dopées par de l'azote. La substitution de l'oxygène par l'azote est compensée par un trou, ce qui permet de changer la nature des semiconducteurs, de type n à type p. De plus, les orbitales de l'azote étant plus hautes en énergie que les orbitales de l'oxygène, la largeur de bande interdite est également réduite grâce à ce dopage.

Enfin, ce travail de recherche est exploratoire dans la mesure où peu de travaux ont été publiés sur ces pérovskites comme photoélectrode, et en particulier comme photocathode. Les mesures de photocourant obtenues sont encore très faibles (quelques dizaines de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ au maximum) mais ces premiers résultats sont prometteurs. Nous sommes en effet parvenus à réduire la largeur de bande interdite de 3-4 eV à 2,2-3 eV et à changer la nature de ces semiconducteurs afin d'envisager leur utilisation comme photocathode. Un travail d'optimisation est encore nécessaire pour améliorer leurs performances, portant, entre autres, sur les taux de dopage et qui peut être effectué par

SECM, sur la nature même des dopants, ainsi que sur la mésostructure afin d'améliorer l'interface électrode/électrolyte.

Références

- [1] I. E. Castelli, T. Olsen, S. Datta, D. D. Landis, S. Dahl, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, "Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5814–5819, 2012.
- [2] I. E. Castelli, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, "Calculated pourbaix diagrams of cubic perovskites for water splitting: Stability against corrosion," *Top. Catal.*, vol. 57, no. 1–4, pp. 265–272, 2014.
- [3] A. N. Pinheiro, E. G. S. Firmiano, A. C. Rabelo, C. J. Dalmaschio, and E. R. Leite, "Revisiting SrTiO₃ as a photoanode for water splitting: development of thin films with enhanced charge separation under standard solar irradiation," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 4, pp. 2029–2036, 2014.
- [4] H. Yang, C. Han, and X. Xue, "Photocatalytic activity of Fe-doped CaTiO₃ under UV–visible light," *J. Environ. Sci.*, vol. 26, no. 7, pp. 1489–1495, 2014.
- [5] J. Cao, Y. Ji, C. Tian, and Z. Yi, "Synthesis and enhancement of visible light activities of nitrogen-doped BaTiO₃," *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. 243–248, 2014.
- [6] G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez, "Block copolymer-templated mesoporous oxides," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, pp. 145–155, 2003.
- [7] M. Groenewolt, T. Brezesinski, H. Schlaad, M. Antonietti, P. W. Groh, and B. Iván, "Polyisobutylene-block-poly(ethylene oxide) for robust templating of highly ordered mesoporous materials," *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 1158–1162, 2005.
- [8] D. Attwood, J. Collett, and C. Tait, "The micellar properties of the poly(oxyethylene) - poly(oxypropylene) copolymer Pluronic F127 in water and electrolyte solution," *Int. J. Pharm.*, vol. 26, no. 1–2, pp. 25–33, 1985.
- [9] B. Luo, X. Wang, E. Tian, G. Li, and L. Li, "Electronic structure, optical and dielectric properties of BaTiO₃ /CaTiO₃ /SrTiO₃ ferroelectric superlattices from first-principles calculations," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 33, pp. 8625–8633, 2015.
- [10] A. Badev, "Matériaux diélectriques à faibles pertes utilisés comme résonateurs et filtres dans les circuits micro-ondes," Université de Toulouse, 2008.
- [11] T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, and A. Muramatsu, "Hydrothermal synthesis of size- and shape-controlled CaTiO₃ fine particles and their photocatalytic activity," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 25, pp. 5591–5597, 2014.
- [12] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak, and O. Lev, "Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles," *Anal. Chem.*, vol. 61, no. 2, pp. 132–138, 1989.
- [13] H. Ye, J. Lee, J. S. Jang, and A. J. Bard, "Rapid Screening of BiVO₄ -Based Photocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) and Studies of Their Photoelectrochemical Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 31, pp. 13322–13328, 2010.

- [14] M. Boudot, "Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique," Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [15] T. Ould-Ely, M. Luger, K. Kaplan-Reinig, K. Niesz, M. Doherty, and D. E. Morse, "Large-scale engineered synthesis of BaTiO₃ nanoparticles using low-temperature bioinspired principles," *Nat. Protoc.*, vol. 6, pp. 97–104, 2011.
- [16] a. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939.
- [17] P. Salvador and C. Gutierrez, "Analysis of the transient photocurrent-time behaviour of a sintered n-SrTiO₃ electrode in water photoelectrolysis," *J. El*, vol. 160, pp. 117–130, 1984.
- [18] "Permittivity-<http://schools.matter.org.uk/SchoolsGlossary/permittivity.html>." [Online]. Available: <http://schools.matter.org.uk/SchoolsGlossary/permittivity.html>.
- [19] S. Upadhyay, J. Shrivastava, A. Solanki, S. Choudhary, V. Sharma, P. Kumar, N. Singh, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, U. V. Waghmare, and S. Dass, "Enhanced photoelectrochemical response of BaTiO₃ with Fe doping: Experiments and first-principles analysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 49, pp. 24373–24380, 2011.
- [20] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Crystallogr. Sect. B-Structural Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. B 25, no. 1454, pp. 925–946, 1969.
- [21] K. Suzuki and K. Kijima, "Optical Band Gap of Barium Titanate Nanoparticles Prepared by RF-plasma Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 4A, pp. 2081–2082, 2005.
- [22] A. Gaur and N. Sharma, "Structural, Optical and Ferroelectric Properties of BaTiO₃ Sintered at Different Temperatures," vol. 7, no. 12, pp. 1203–1206, 2013.
- [23] D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P. a. Albouy, H. Amenitsch, M. Antonietti, and C. Sanchez, "Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 787–792, 2004.
- [24] E. R. Leite, V. R. Mastelaro, S. M. Zanetti, and E. Longo, "Crystallization Study of SrTiO₃ Thin Films Prepared by Dip Coating," *Mater. Res.*, vol. 2, no. 2, pp. 93–97, 1999.
- [25] Y. Zhang, S. Lin, W. Zhang, H. Ge, G. Li, Y. Zhang, F.-Y. Qi, and X.-M. Song, "Synthesis of a tailored SrTiO₃ –TiO₂ microspherical photocatalyst and its photogenerated charge properties," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 7, pp. 3226–3232, 2014.
- [26] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO₃ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 23, p. 3767, 2001.
- [27] S. M. Zanetti, E. R. Leite, E. Longo, and J. a. Varela, "Cracks developed during SrTiO₃ thin-film preparation from polymeric precursors," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 13, pp. 373–382, 1999.
- [28] G. W. Scherer, "Sintering of Sol-Gel Films," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 353–363, 1997.

- [29] Z. C. Xia and J. W. Hutchinson, "Crack patterns in thin films," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 48, no. 6, pp. 1107–1131, 2000.
- [30] M. D. Thouless, "Crack spacing in brittle films on elastic substrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 7, pp. 2144–2146, 1990.
- [31] S. Ramanathan, *Thin-Film Metal-Oxides Fundamentals and Applications in Electronics and Energy*, Springer. 2010.
- [32] M. J. Akhtar, Z.-U.-N. Akhtar, and R. a Jackons, "Computer Simulation Studies of Strontium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 2, pp. 421–428, 1995.
- [33] K. Sahner, P. Gouma, and R. Moos, "Electrodeposited and Sol-gel Precipitated p-type $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ semiconductors for gas sensing," *Sensors*, vol. 7, pp. 1871–1886, 2007.
- [34] M. Mahesh Kumar and M. L. Post, "Effect of grain boundaries on hydrocarbon sensing in Fe-doped p-type semiconducting perovskite SrTiO_3 films," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 11, p. 114916, 2005.
- [35] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, "Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 12, p. 6156, 2001.
- [36] C. Zhang, Y. Jia, Y. Jing, Y. Yao, J. Ma, and J. Sun, "DFT study on electronic structure and optical properties of N-doped, S-doped, and N/S co-doped SrTiO_3 ," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 24, pp. 4649–4654, 2012.
- [37] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science (80-.)*, vol. 293, pp. 269–272, 2001.
- [38] C. Zhang, Y. Jia, Y. Jing, Y. Yao, J. Ma, and J. Sun, "Effect of non-metal elements (B, C, N, F, P, S) mono-doping as anions on electronic structure of SrTiO_3 ," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 79, pp. 69–74, 2013.
- [39] H. Tan, Z. Zhao, W. Zhu, E. N. Coker, B. Li, M. Zheng, W. Yu, H. Fan, and Z. Sun, "Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Pervoskite SrTiO_3 ," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 19184–19190, Nov. 2014.
- [40] H. Hao and J. Zhang, "The study of Iron (III) and nitrogen co-doped mesoporous TiO_2 photocatalysts: synthesis, characterization and activity," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 121, no. 1–3, pp. 52–57, 2009.
- [41] K. S. Rane, R. Mhalsiker, S. Yin, T. Sato, K. Cho, E. Dunbar, and P. Biswas, "Visible light-sensitive yellow $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ and Fe-N co-doped $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ anatase photocatalysts," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, pp. 3033–3044, 2006.

Chapitre 4 Protection des oxydes de cuivre

Table des matières

Introduction	195
4.1 Les matériaux étudiés comme protection	195
4.2 Synthèse des électrodes protégées.....	197
4.3 Protection de CuO synthétisé par voie sol-gel couplée au dip-coating	200
4.4 Protection des oxydes de cuivre synthétisés par électro-dépôt-anodisation du cuivre	205
4.4.1 Protection par TiO_2	206
4.4.2 Protection par BaTiO_3	210
4.4.3 Comparaison des protections	217
Conclusion	225
Références	226

Chapitre 4 Protection des oxydes de cuivre

Introduction

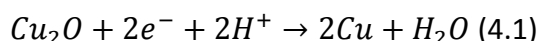
Au chapitre 2, nous avons étudié des électrodes composées d'oxyde(s) de cuivre. Celles-ci ont révélé des caractéristiques et propriétés intéressantes, comme une surface originale obtenue via la synthèse par électrodéposition-anodisation, exhibant ainsi une importante interface électrode/électrolyte. D'autre part, les oxydes de cuivre possèdent une largeur de bande interdite (1,5-2 eV) qui permet une bonne absorbance des photons dans le domaine du visible. Ces propriétés, entre autres, ont permis d'obtenir des valeurs de photocourant relativement élevées (plusieurs mA/cm² à 0V vs RHE). Cependant, au cours du temps, nous avons observé une dégradation des performances de nos électrodes sous éclairage. En effet, les oxydes de cuivre sont connus pour être des matériaux instables en milieu aqueux, du fait de la position de leur potentiel de photocorrosion (i.e. réduction en cuivre métal), qui est situé dans la bande interdite.

Dans ce chapitre, notre objectif est de conserver les propriétés photocatalytiques de nos électrodes composées d'oxydes de cuivre au cours du temps, soit d'améliorer leur photostabilité, en les préservant de la photocorrosion. Pour cela, nous avons choisi de les recouvrir par un semiconducteur de type n, afin de créer une hétérojonction de type II. Le but est de protéger l'électrode de l'électrolyte et de favoriser une séparation des charges grâce au champ électrique créé au niveau de la jonction p-n entre l'électrode et sa protection. Nous allons donc étudier au cours de ce chapitre la protection d'oxyde(s) de cuivre par l'un des deux semiconducteurs de type n que nous avons choisi, TiO₂ ou BaTiO₃. Plus spécifiquement, les électrodes de CuO avec TiO₂ et les électrodes Cu/Cu₂O/CuO protégées par TiO₂ ou BaTiO₃.

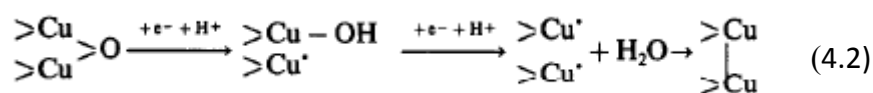
4.1 Les matériaux étudiés comme protection

Le phénomène de photocorrosion est connu pour Cu₂O en solution, d'après le diagramme de Pourbaix et par la position du potentiel de réduction en cuivre métal situé dans la largeur de la bande interdite (cf. figure 4.1).

La dégradation de Cu₂O apparaît à l'interface électrode/électrolyte selon la réaction [1][2]:



Le mécanisme correspondant à cette réaction est décrit ci-dessous [3]:



Ainsi, la photocorrosion apparaît lorsque l'oxyde de cuivre est en présence de protons et d'électrons simultanément.

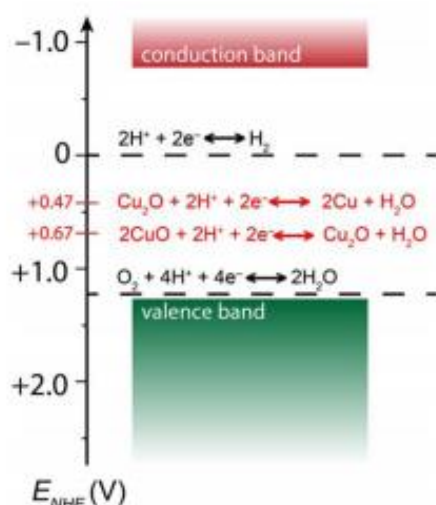
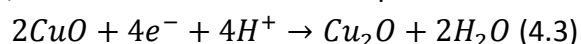


Figure 4.1: Représentation schématisée de la position des bandes de Cu_2O ainsi que des réactions de décomposition de l'eau et des réactions de corrosion des oxydes de cuivre par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE) [4].

Certaines publications dans la littérature ont montré qu'une protection de Cu_2O par CuO limite la réduction de Cu_2O en Cu [5]. Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre 2, malgré la présence de CuO entre Cu_2O et l'électrolyte, les électrodes ne sont pas stables au cours du temps. En effet, CuO se réduit en Cu_2O lorsqu'il est en solution [6] :



Ainsi, CuO retarde la réduction de Cu_2O mais ne supprime pas le phénomène de photocorrosion. Il faut donc trouver un matériau stable en milieu aqueux pour protéger les oxydes de cuivre de l'électrolyte.

Les deux matériaux que nous avons choisis d'étudier comme protection des oxydes de cuivre sont le dioxyde de titane et le titanate de baryum, deux semiconducteurs de type n. Ces deux matériaux sont stables sur une large gamme de pH et possèdent une largeur de bande interdite supérieure à 3 eV. Le but est de créer une hétérojonction de type II (cf. figure 4.2.a)) entre un oxyde de cuivre de type p et la protection, un semiconducteur de type n, dont les positions en énergie des bandes de conduction et de valence favorisent le passage des électrons photogénérés vers la surface et l'évacuation des trous vers la photoanode. De plus, cette mise en contact crée un champ électrique à l'interface des deux semiconducteurs (cf. chapitre 1.2.6.b) ; celui-ci permet de bien séparer les charges photogénérées et donc de limiter leur recombinaison (cf. figure 4.2b)).

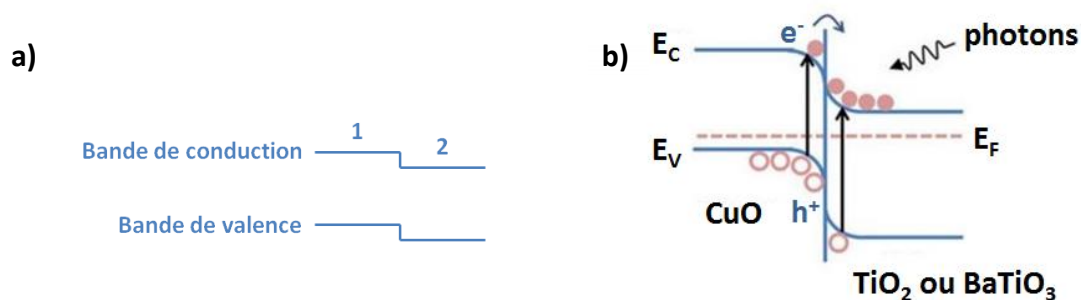


Figure 4.2 : a) Représentation schématique d'une hétérojonction de type II entre deux semiconducteurs (1 et 2 sur la figure). Dans notre cas, le semiconducteur 1 sera CuO, semiconducteur de type p, et le semiconducteur 2 sera un semiconducteur de type n (TiO₂ ou BaTiO₃). b) Représentation schématique de la jonction p-n entre l'oxyde de cuivre (II) et l'un des semiconducteurs de type n, TiO₂ ou BaTiO₃.

TiO₂ est un matériau connu pour la photoélectrolyse de l'eau depuis les travaux de Honda et Fujishima [7] et a déjà été utilisé dans la littérature comme protection des oxydes de cuivre [8][9] (cf. chapitre 1). C'est pourquoi nous avons choisi de l'utiliser comme protection de nos électrodes composées d'oxyde(s) de cuivre.

BaTiO₃, en revanche, est nettement moins connu que TiO₂ pour ses propriétés photoélectrocatalytiques. Néanmoins, l'étude de cette pérovskite au chapitre 3 nous a amenés à la considérer comme matériau de protection. Si le titanate de baryum ne génère pas un photocourant important, la position du bas de sa bande de conduction est idéale. En effet, d'après le chapitre 2.1, le bas de la bande de conduction de CuO est situé à environ -0,5V vs RHE et celle de BaTiO₃ est située légèrement en-dessous en énergie (cf. chapitre 3.2). En conséquence de quoi, ce matériau sera étudié comme protection des électrodes Cu/Cu₂O/CuO dans ce chapitre.

Pour rappel, la couche protectrice doit être suffisamment dense pour empêcher l'électrolyte d'accéder à la surface des oxydes de cuivre, et suffisamment mince pour ne pas interférer avec l'absorption de la lumière par les oxydes de cuivre. Il faut donc trouver un compromis sur l'épaisseur de la couche. De plus, la couche doit être en mesure de transmettre les électrons vers l'électrolyte, afin de réduire les protons qu'il contient [10]. Ainsi, les modifications induites par le dépôt de l'un de ces deux matériaux, TiO₂ ou BaTiO₃, sur la surface des électrodes composées d'oxyde(s) de cuivre, seront étudiées en se concentrant essentiellement sur les propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes de cuivre. Enfin, les deux protections seront comparées, afin de déterminer lequel des deux matériaux utilisés apporte le plus de photostabilité aux oxydes de cuivre.

4.2 Synthèse des électrodes protégées

Dans un premier temps, les électrodes composées d'oxyde(s) de cuivre sont synthétisées ; puis, les matériaux qui feront office de protection seront déposés dans un deuxième temps. La synthèse de chaque matériau est développée dans ce paragraphe. La formation des

films d'oxydes de cuivre par voie sol-gel et par électrodéposition-anodisation du cuivre suit les schémas de synthèse du chapitre 2 avec des conditions bien définies, auxquelles on ajoute deux étapes pour le dépôt et la cristallisation de la couche protectrice.

- Synthèse et dépôt des oxydes de cuivre

On rappelle les étapes importantes de chaque synthèse. Les électrodes d'oxyde de cuivre (II) synthétisées par voie sol-gel, sont obtenues selon le procédé suivant :

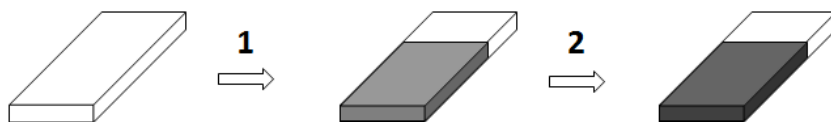


Figure 4.3: Représentation schématique des différentes étapes de synthèse des électrodes de CuO par voie sol-gel.

1) Dip-coating : A partir d'un sol composé de 1,75 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 5,5 g de méthanol, cinq couches sont déposées par dip-coating sur un substrat de verre, recouvert de FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) sur une face, préalablement lavé à l'éthanol. Chaque couche est déposée sous air sec ($\text{RH} < 5\%$) à une vitesse de 2,5 mm/s et un traitement thermique d'une minute à 450°C est effectué entre chaque couche.

2) Calcination : sous air pendant 30 min à 450°C .

D'autre part, la synthèse par électrodéposition-anodisation du cuivre se décompose en quatre étapes :



Figure 4.4: Représentation schématique des différentes étapes de synthèse de l'électrodéposition-anodisation du cuivre.

1) Réduction du FTO : On utilise une solution de 250 mL avec 0,01 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et 0,1 M de H_2SO_4 dans laquelle un courant cathodique au FTO de -25 mA/cm^2 est appliqué pendant 20 sec. Les substrats utilisés pour ce type de synthèse sont différents des substrats verre/FTO utilisés lors de la synthèse sol-gel. En effet, cette voie de synthèse nécessite une couche de FTO possédant une plus faible résistivité (7Ω).

2) Electro-dépôt: On prépare une solution acide de sulfate de cuivre à 0,8 M, soit 63,92 g de $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ et 22,5 g de H_2SO_4 complété avec de l'eau distillée pour obtenir un volume total de 500 mL. Le cuivre est électrodéposé sur le substrat à -220 mA/cm^2 (avec une contre-électrode en cuivre) entre 10 min et 30 min, puis l'électrode est rincée à l'eau distillée.

3) Anodisation : On prépare une solution de soude à 1M, soit 20 g de NaOH dans 500 mL d'eau distillée. Le cuivre électrodéposé est à présent anodisé à 0,5 mA/cm² entre 10 min et 30 min, puis l'électrode est rincée à l'eau distillée.

4) Calcination : Sous air pendant 30 min à une température comprise à 250°C.

On obtient alors une électrode multi-couches Cu/Cu₂O/CuO. Toutes les électrodes de ce type dans ce chapitre ont été synthétisées avec la même durée d'électrodéposition et d'anodisation du cuivre, car ce sont les électrodes qui exhibent les meilleurs photocourants d'après les résultats du chapitre 2. Pour rappel, les électrodes sont appelées « EA x-y » pour Electrodéposition-Anodisation et x représente la durée d'électrodéposition et y la durée d'anodisation, sachant que dans ce chapitre x=y.

- Synthèse et dépôt de la protection

Une protection (TiO₂ ou BaTiO₃) est ensuite déposée sur la surface des deux types d'électrode à base d'oxyde(s) de cuivre.

Le dioxyde de titane et le titanate de baryum sont deux matériaux synthétisables par différentes voies (cf. chapitre 1). Nous avons choisi de les obtenir par voie sol-gel couplée au dip-coating, car la chimie douce et le dépôt de couches minces par dip-coating sont des compétences développées au laboratoire LCMCP d'une part et parce que c'est une voie de synthèse simple, peu onéreuse et facilement adaptable à l'échelle industrielle. Les compositions des sols pour obtenir TiO₂ et BaTiO₃ sont données dans le tableau suivant:

BaTiO ₃	TiO ₂	Ti5E
1,42g Ba(OH) ₂ .7H ₂ O	1 mL Ti5E	19g TiCl ₄
6g acide acétique glacial	5,7g éthanol absolu	23g éthanol absolu
9g éthanol absolu		
0,36g acétylacétone		
1,36g isopropoxide de titane		

Tableau 4.1 : Composition des solutions contenant les différents précurseurs pour la synthèse de TiO₂ et BaTiO₃.

Les couches de BaTiO₃ et TiO₂ sont déposées à partir des sols dont la composition est indiquée dans le tableau 4.1, sur les électrodes composées d'oxyde(s) de cuivre par dip-coating, sous air sec et à vitesse constante (2,5 mm/s). Un traitement thermique d'une minute à 400°C est effectué entre chaque couche déposée afin de les stabiliser. Enfin, la calcination a lieu sous air sec pendant une heure à 500°C pour TiO₂ et 600°C pour BaTiO₃ afin de cristalliser chacun des matériaux.

On va étudier à présent l'efficacité de ces matériaux en tant que protection contre la photocorrosion des oxydes de cuivre.

4.3 Protection de CuO synthétisé par voie sol-gel couplé au dip-coating

Au cours du chapitre 2, la photocorrosion de l'oxyde de cuivre (II) synthétisé par voie sol-gel a été mise en évidence. La diffraction des rayons X a révélé la réduction de CuO en cuivre métal après avoir effectué des mesures électrochimiques (au contact d'un électrolyte et sous illumination). A présent, nous allons étudier l'effet du dépôt d'un semiconducteur de type n (TiO_2) à la surface de CuO sur la photostabilité de la photocathode.

Une à trois couches de TiO_2 (0,3 M) sont déposées par dip-coating à la surface d'électrodes déjà composées de cinq couches de CuO (1,5 M). L'objectif, dans un premier temps, est de déterminer l'épaisseur optimale de la couche de TiO_2 afin de bien recouvrir toute l'électrode de CuO pour éviter tout contact avec l'électrolyte et de transférer les électrons vers la surface.

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 4.5) permet de confirmer la présence de TiO_2 anatase après dépôt par dip-coating sur les couches de CuO, dont les pics de diffraction présents sur le diffractogramme confirment l'état cristallin. L'intensité du pic de diffraction le plus intense de TiO_2 (101) [11] augmente logiquement avec le nombre de couches de TiO_2 déposées. En effet, à même profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau, plus celui-ci est épais, plus l'intensité de ses pics de diffraction sera importante.

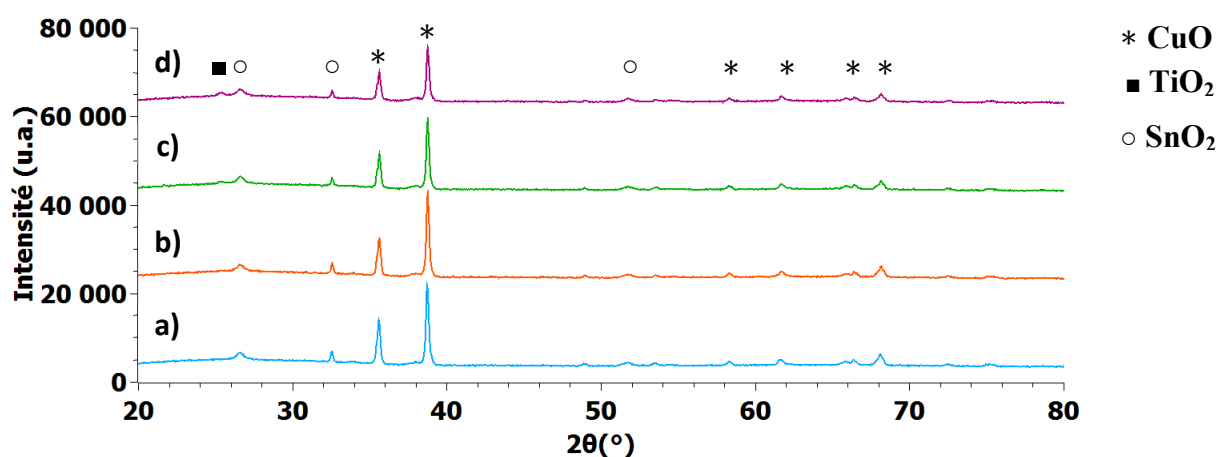


Figure 4.5: Diffractogrammes de a) 5 couches de CuO seul (en bleu) et protégé par b) 1 couche (en orange), c) 2 couches (en vert) ou d) 3 couches (en violet) de TiO_2 . Les pics de diffraction de CuO sont représentés par *, ceux de TiO_2 par ■ et ceux de SnO_2 (substrat) par ○.

Le dioxyde de titane est donc bien présent, sous forme anatase, sur la surface des électrodes de CuO. La surface est à présent analysée par microscopie électronique à balayage.

La surface des cinq couches d'oxyde de cuivre (II) se présente sous forme de larges grains (cf. figure 4.6 a),b),c)), de plusieurs centaines de nanomètres de longueur, pas toujours bien interconnectés entre eux. Il en résulte la présence d'une porosité naturelle, qui, sans protection, offre une importante interface électrode/électrolyte, siège des réactions de réduction des protons mais également de réduction de l'électrode elle-même en oxyde de cuivre (I), puis en cuivre métal. Le dépôt d'une couche de TiO_2 sur l'électrode de CuO n'est pas complètement uniforme (cf. figure 4.6 d)e)f)). En général, le dépôt de couches minces par dip-coating est relativement homogène. Cependant, dans le cas présent, les couches de CuO précédemment déposées présentent une topographie non plane. Ainsi, la couche de TiO_2 déposée ensuite doit suivre le relief des couches d'oxydes de cuivre, ce qui crée parfois des inhomogénéités comme on peut le voir sur les figures 4.6.e) et f). Cela laisse encore des zones où l'électrolyte peut entrer en contact avec CuO . A partir de deux couches de TiO_2 déposées, toute la surface de CuO semble être recouverte. Les particules de CuO sont encore visibles sous la couche de TiO_2 . En effet, la taille des grains de TiO_2 est nettement plus faible, de l'ordre de 30 nm et l'épaisseur d'une couche de TiO_2 déposée est de l'ordre 50 nm, ce qui est 10 fois plus faible que l'épaisseur totale des couches de CuO (500-550 nm). Ainsi, la protection comme rempart entre l'électrode de CuO et l'électrolyte semble efficace à partir de deux couches de TiO_2 déposées.

Sachant que TiO_2 est un semiconducteur de type n, il faut que son épaisseur soit la plus faible possible afin de limiter sa courbure de bandes au contact avec l'électrolyte afin que les électrons puissent réagir avec les protons. Ainsi, deux couches, soit 100 nm, de TiO_2 déposées semblent être le bon compromis entre l'épaisseur nécessaire pour protéger CuO de l'électrolyte et suffisamment faible pour limiter une courbure de bandes trop importante qui serait néfaste à la conduction des électrons vers l'électrolyte par TiO_2 . Nous allons donc continuer l'étude avec deux couches de TiO_2 déposées sur la surface de CuO .

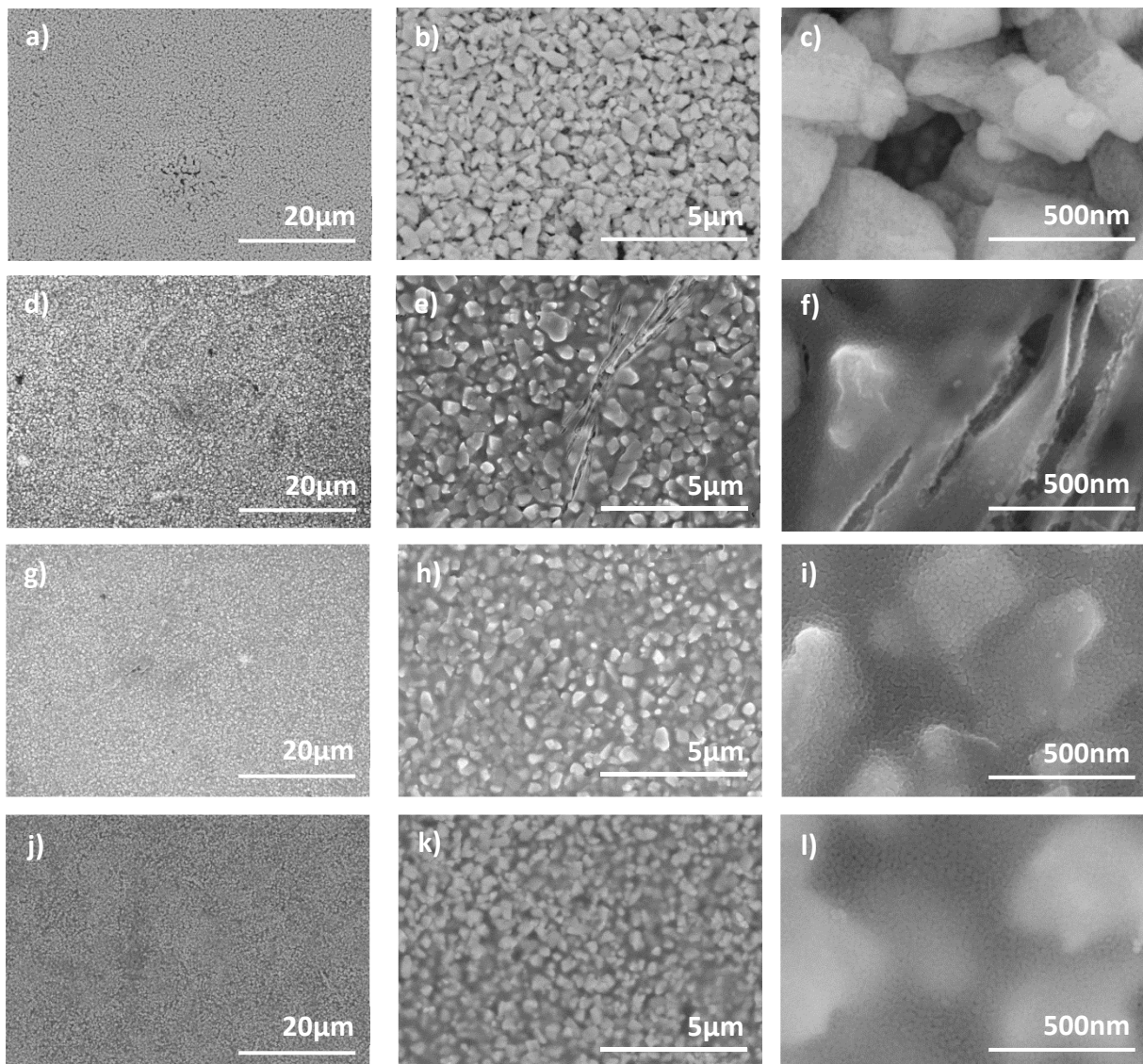


Figure 4.6: Clichés SEM-FEG de CuO a), b), c) non-protégé et protégé par d), e), f) 1 couche, g), h), i) 2 couches et j), k), l) 3 couches de TiO_2 .

Voyons à présent si cette épaisseur de TiO_2 (100nm) comme protection n'altère pas les propriétés d'absorption de la lumière et de transport de charges de l'oxyde de cuivre.

L'absorbance des échantillons de CuO augmente avec les couches de TiO_2 déposées comme protection (cf. figure 4.7). En effet, il y a plus de matière pour absorber les photons. Cependant, il n'y a pas de compétition entre les deux semiconducteurs puisque TiO_2 possède un gap >3 eV et CuO un gap d'environ 1,5 eV. TiO_2 absorbe donc une partie des UVs jusqu'à 350-360 nm et laisse passer les photons moins énergétiques qui sont ensuite absorbés par CuO. Une explication possible de l'augmentation générale de l'absorbance après le dépôt de TiO_2 est la diminution de la réflexion du faisceau incident sur la surface grâce à la couche de protection. En effet, la réflexion lumineuse est un phénomène optique qui apparaît lorsqu'un rayon lumineux fait face à un changement d'indice de réfraction entre deux milieux. La réflexion dépend de la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux. Plus celle-ci est importante, plus la réflexion sera importante (pour un faisceau à incidence normale). Or, l'indice de réfraction de CuO est égal à 2,63 et celui de TiO_2 est égal à 2,3.

Ainsi, avec la protection, la différence d'indice de réfraction entre l'air ($n = 1$) et l'électrode diminue. La réflexion est donc moins importante en présence de TiO_2 , ce qui pourrait expliquer cette augmentation de l'absorbance.

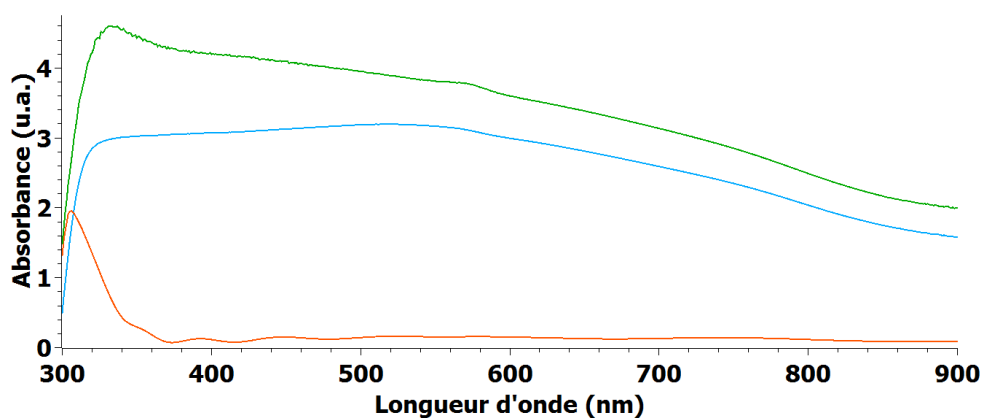


Figure 4.7: Spectres d'absorbance de 5 couches de CuO seul (en bleu), de 2 couches de TiO_2 (en orange) et 5 couches de CuO protégées par 2 couches de TiO_2 (en vert).

A la lumière de ces résultats, la protection qui semble optimale est celle composée de deux couches de TiO_2 , soit une épaisseur d'environ 100 nm. En effet, une seule couche ne permet pas de recouvrir entièrement les particules de CuO sous-jacentes. Le bon compromis entre la protection physique de CuO par rapport à l'électrolyte et la conservation des propriétés d'absorption de la lumière de CuO et de transport d'électrons vers l'électrolyte est donc le dépôt de deux couches de TiO_2 . En effet, avec une épaisseur de 100 nm la courbure de bandes de TiO_2 est négligeable et permet bien aux électrons d'être transférés à l'interface électrode/électrolyte pour réduire ensuite les protons.

On s'intéresse à présent à l'influence de la protection sur les propriétés électrochimiques en traçant tout d'abord les courbes courant-tension en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination (cf. figure 4.8). Le photocourant mesuré à 0V vs RHE est d'environ $-3,2 \text{ mA/cm}^2$ pour l'électrode de CuO sans protection et de -1 mA/cm^2 pour l'électrode protégée par deux couches de TiO_2 . Plusieurs facteurs pourraient expliquer cette diminution du photocourant après le dépôt des deux couches de TiO_2 sur la surface de CuO comme la modification de l'interface électrode/électrolyte. En effet, si elle diminue il y a alors moins de sites réactionnels disponibles. Enfin, des recombinaisons, des pièges présents à la surface ou une diminution des courbures de bandes peuvent également être la source de cette baisse de photocourant. En effet, le potentiel auquel apparaît le photocourant est supérieur à 0,4V vs RHE pour l'électrode non protégée et proche de 0,4V vs RHE pour l'électrode protégée par TiO_2 .

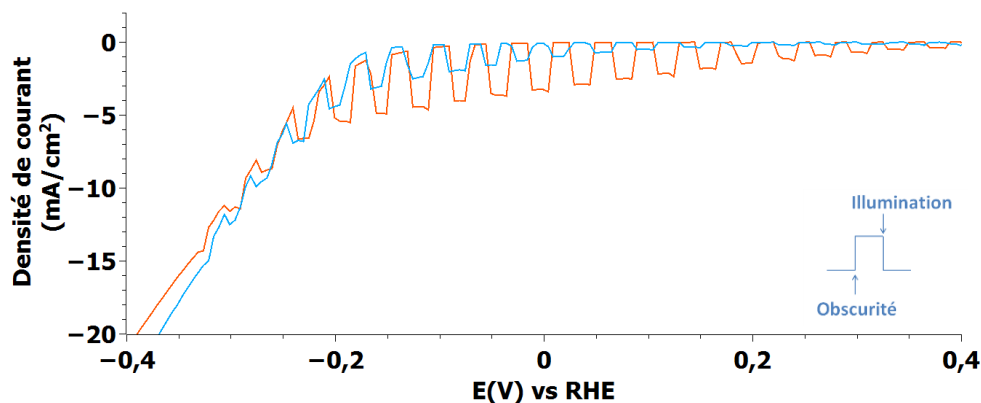


Figure 4.8: Caractéristiques courant-tension de 5 couches de CuO seul (en orange) et protégé par deux couches de TiO₂ (en bleu), pH=7, $v=20\text{mV/s}$.

Nous allons à présent vérifier que la protection joue bien son rôle, en termes de stabilité en milieux aqueux et comme film protecteur de CuO par rapport à l'électrolyte. Pour cela, nous allons comparer la photostabilité d'une électrode composée de cinq couches de CuO sans protection avec une électrode composée de cinq couches de CuO protégées par deux couches de TiO₂. Ainsi, une chronoampérométrie à 0V vs RHE et pH=7 a été effectuée en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination, toutes les dix secondes (cf. figure 4.9).

On remarque en premier lieu que le photocourant obtenu pour l'électrode de CuO non protégée est meilleur que celui obtenu avec protection. La même tendance avait été observée pour les courbes courant-tension (figure 4.8).

En 5 min, la courbe en bleu obtenue pour l'oxyde de cuivre protégé n'a pas beaucoup évolué, le photocourant est stable. En revanche, la courbe en orange montre que le photocourant diminue progressivement avec le temps. Le photocourant a diminué de 8% en cinq minutes. De plus, visuellement au cours du temps, l'électrode non protégée change de couleur de gris foncé à orange.

Ainsi, il s'agit d'une preuve de concept que la protection par TiO₂ est effective puisque le photocourant est stable en comparaison de l'échantillon de CuO seul dont le photocourant diminue, probablement à cause de la photocorrosion.

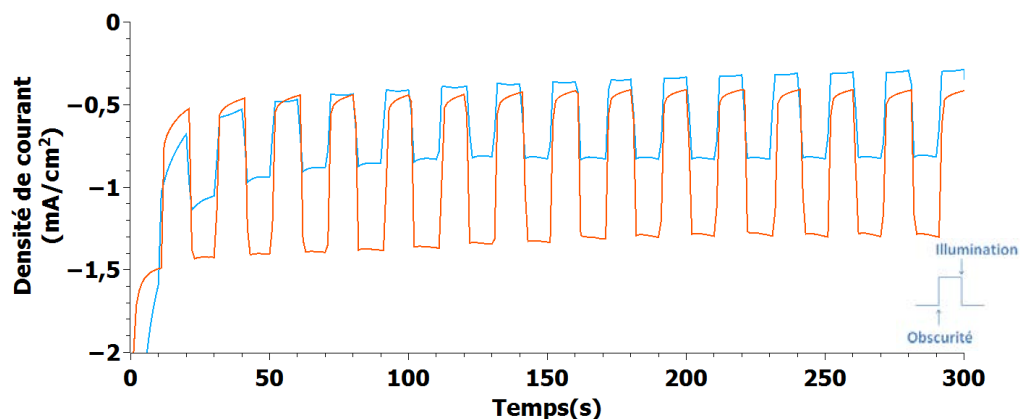


Figure 4.9 : Chronoampérométrie à 0V vs RHE de 5 couches de CuO seul (en orange) et protégé par deux couches de TiO₂ (en bleu), pH=7. Alternance obscurité /illumination avec une fréquence de 0,1 Hz.

Echantillon	5c CuO	5c CuO + 2c TiO ₂
Photocourant (mA/cm ²) à t=200s	-0,94	-0,5
Photocourant (mA/cm ²) à t=600s	-0,87	-0,5
Stabilité (%) J ₆₀₀ /J ₂₀₀	92	100

Tableau 4.2: Valeurs de photocourant de CuO avec et sans protection par TiO₂, 0V vs RHE, pH=7.

En conclusion, nous avons déterminé que déposer deux couches de TiO₂ (0,3 M, 100 nm), sur cinq couches de CuO (1,5 M, 500 nm) assure que l'oxyde de cuivre, dont la surface présente de nombreux reliefs, n'est pas en contact avec l'électrolyte. Cependant, augmenter davantage l'épaisseur de TiO₂ risquerait de favoriser la courbure de bandes de TiO₂ à l'interface avec l'électrolyte, empêchant alors les électrons d'atteindre la surface. De plus, la mise en contact des deux semiconducteurs permet de limiter le nombre de recombinaisons en favorisant la séparation des charges grâce au champ électrique crée à la jonction p-n. La synergie des deux semiconducteurs a permis d'exalter les propriétés individuelles intéressantes de chacun, à savoir une importante absorption des photons jusque dans le domaine du visible grâce à CuO et une stabilité en milieu aqueux grâce à TiO₂.

Néanmoins, des tests en cellule complète (photocathode + photoanode) avec une électrode composée de cinq couches CuO (1,5 M) protégée par deux couches de TiO₂ (0,3 M) comme photocathode ont été effectués pendant plusieurs heures. Ces tests révèlent une réduction de CuO. Ce travail est en cours d'étude afin de comprendre les causes de cette photocorrosion malgré la présence d'une protection. L'une des pistes envisagée est l'altération de la protection lors de la mise en place de l'électrode dans la cellule, ce qui crée des zones où l'électrolyte peut entrer en contact avec l'oxyde de cuivre, ouvrant ainsi la voie à une photocorrosion généralisée.

4.4 Protection des oxydes de cuivre synthétisés par électrodéposition-anodisation du cuivre

Tout comme dans le cas de l'oxyde de cuivre synthétisé par voie sol-gel couplé au dip-coating, on a montré au chapitre 2 que les électrodes Cu/Cu₂O/CuO synthétisées par électrodéposition/anodisation du cuivre métal, souffrent également de photocorrosion. En effet, CuO permet de retarder la réduction de Cu₂O en Cu mais ne l'élimine pas car lui-même se réduit en Cu₂O. Il faut donc protéger également ces électrodes. Un semiconducteur de type n (TiO₂ ou BaTiO₃) est donc déposé sur la surface des électrodes dans le but d'améliorer leur photostabilité.

4.4.1 Protection par TiO_2

Le chapitre précédent a révélé que le dépôt de deux couches de TiO_2 par dip-coating sur la surface de CuO permet de la recouvrir entièrement et améliore la photostabilité de l'électrode d'oxyde de cuivre. Nous allons donc procéder de la même façon avec les électrodes $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, et étudier l'effet du dépôt de deux couches de TiO_2 sur leurs propriétés structurales, optiques et électrochimiques.

La présence de TiO_2 sur la surface des électrodes, ainsi que son état cristallin sont vérifiés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des électrodes $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ avant et après dépôt de deux couches de TiO_2 (0,3 M), sur la figure 4.10, sont sensiblement différents. Tout d'abord, un pic de diffraction de TiO_2 apparaît, ce qui confirme sa cristallisation. Cependant, l'intensité de ce pic de diffraction (200) caractéristique de TiO_2 est faible par rapport aux autres pics de diffraction présents sur le diffractogramme. En effet, l'épaisseur de TiO_2 , de l'ordre de 100 nm, est très faible devant l'épaisseur des oxydes de cuivre (plusieurs μm , cf. chapitre 2). D'autre part, l'intensité des pics de diffraction du cuivre métal diminue tandis que l'intensité des pics de diffraction des oxydes de cuivre augmente. En effet, au cours du traitement thermique à 500°C sous air nécessaire pour cristalliser TiO_2 , le cuivre s'oxyde thermiquement. Au cours du chapitre 2, nous avons justement choisi de diminuer la densité de courant d'anodisation du cuivre de $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ à $0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ pour éviter que tout l'oxyde de cuivre (I) s'oxyde en CuO en prévision de ce traitement thermique supplémentaire nécessaire pour cristalliser la couche de protection. Ainsi, en limitant l'oxydation électrochimique du cuivre, les deux oxydes sont bien présents à l'issue du dernier traitement thermique.

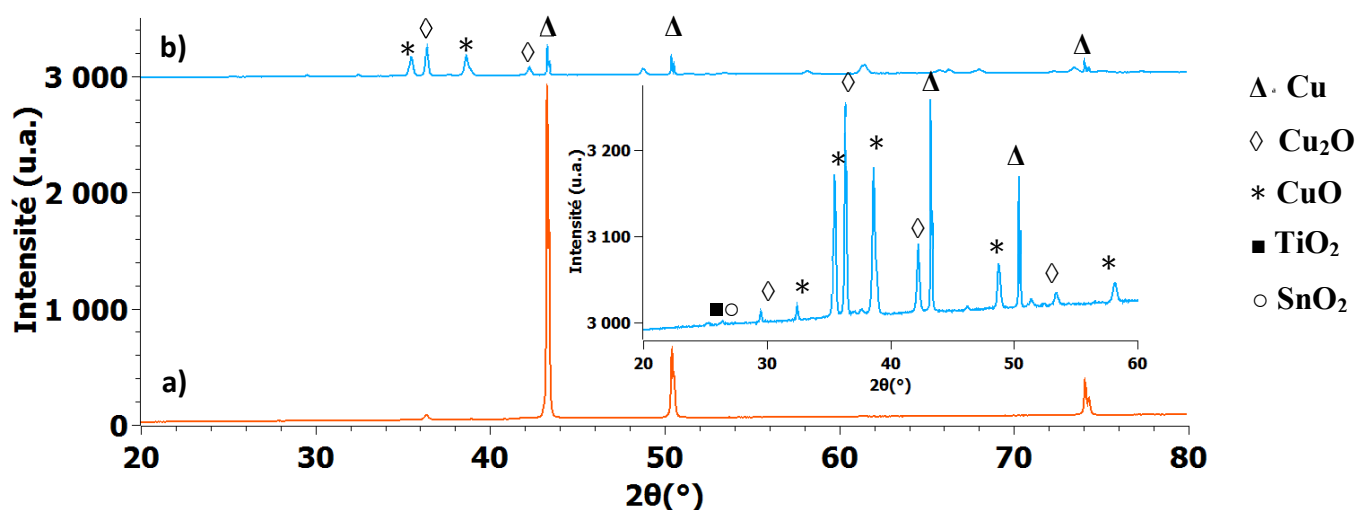


Figure 4.10: Diffractogrammes d'une électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ EA 15-15 a) seule (en orange) et b) protégée par 2 couches de TiO_2 (en bleu).

Zoom sur la partie du diffractogramme pour laquelle $2\theta \in [20^\circ; 60^\circ]$.

L'homogénéité du dépôt de TiO_2 est vérifiée en microscopie électronique à balayage. Les deux couches de TiO_2 recouvrent bien toute la surface de l'électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. La topologie de la surface a tout de même été impactée par le dépôt de la protection, car les aiguilles de CuO présentes initialement sur la surface ont majoritairement disparu. En effet, celles-ci n'ont pas résisté au dépôt par dip-coating des deux couches de TiO_2 . Cela modifie donc l'interface électrode/électrolyte.

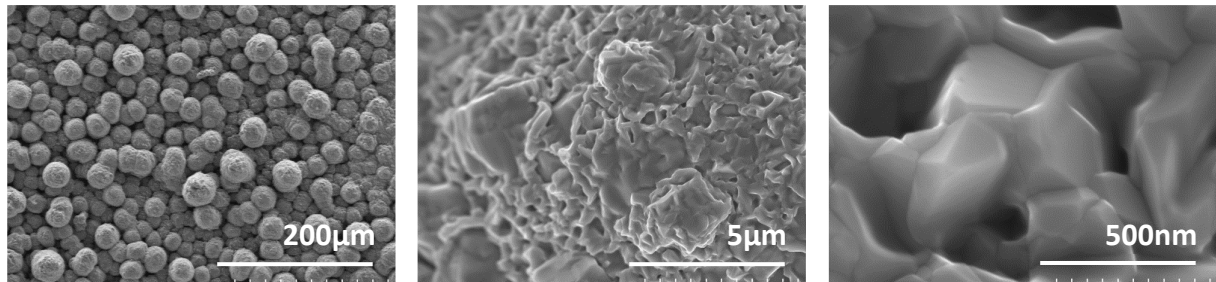


Figure 4.11: Clichés SEM-FEG d'une électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ EA 10-10 protégée par deux couches de TiO_2 .

L'absorbance des électrodes est ensuite mesurée afin de savoir si le dépôt de TiO_2 impacte les propriétés optiques des électrodes d'oxydes de cuivre. TiO_2 est un semiconducteur qui possède un large gap (>3 eV) indirect. Il absorbe les photons jusqu'à 360 nm environ. Tandis que l'électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ absorbe une grande partie des photons du visible grâce aux largeurs de bande interdite de Cu_2O et CuO , 2 eV et 1,5 eV respectivement. Lorsque deux couches de TiO_2 sont déposées sur la surface d'une électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, l'absorbance augmente encore dans l'UV et dans le visible. Une diminution de la réflexion du faisceau incident sur la surface grâce à la couche de protection est une explication possible. En effet, la réflexion dépend de la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux. Plus celle-ci est importante, plus la réflexion sera importante (pour un faisceau à incidence normale). Or, l'indice de réfraction de CuO est égal à 2,63 et celui de TiO_2 est égal à 2,3. Ainsi, avec la protection, la différence d'indice de réfraction entre l'air ($n = 1$) et l'électrode diminue. La réflexion est donc moins importante en présence de TiO_2 , ce qui pourrait expliquer cette augmentation de l'absorbance.

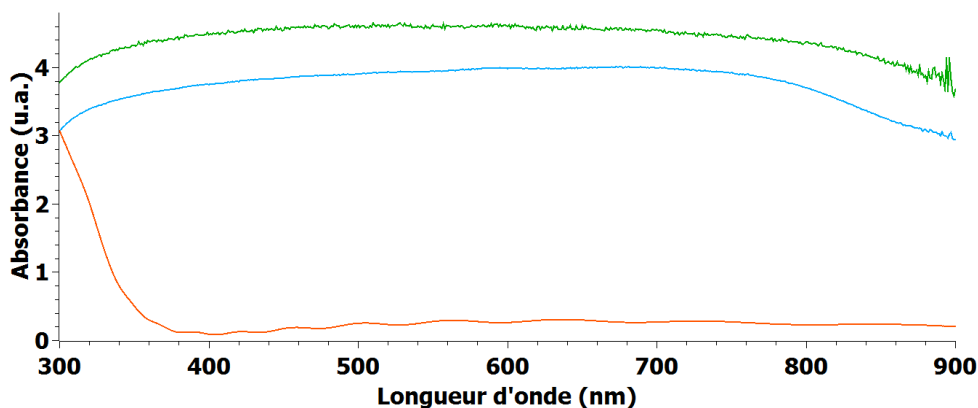


Figure 4.12: Spectres d'absorbance d'une électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ EA 15-15 seule (en bleu), de deux couches de TiO_2 (en orange) et d'une électrode de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ EA 15-15 protégée par deux couches de TiO_2 (en vert).

Les courbes de Tauc permettent de connaître la valeur de la largeur de bande interdite du système Cu/Cu₂O/CuO/TiO₂. Si l'absorbance semble meilleure en présence de TiO₂, la valeur du gap en revanche reste inchangée, à environ 1,1 eV. Cette faible valeur de bande interdite permet d'absorber des photons sur une large plage de longueurs d'onde, notamment dans tout le visible où se concentre une part importante des photons dans le spectre solaire sur Terre (40%).

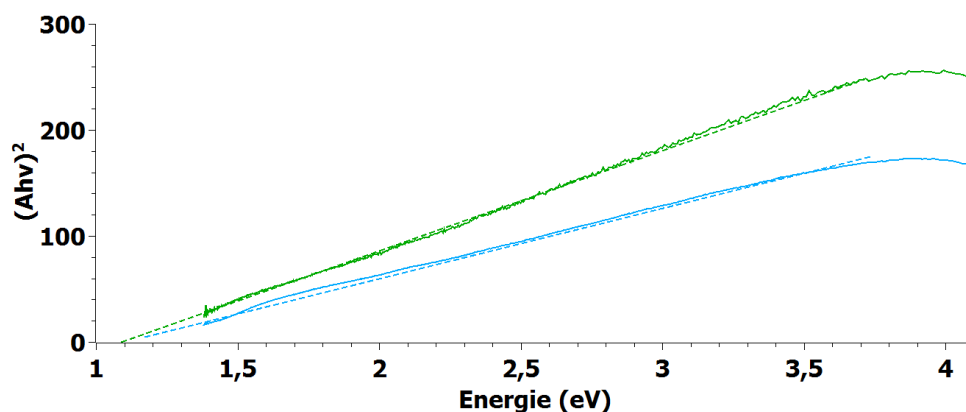


Figure 4.13: Courbes de Tauc d'une électrode Cu/Cu₂O/CuO EA 15-15 seule (en bleu) et d'une électrode de Cu/Cu₂O/CuO EA 15-15 protégée par 2 couches de TiO₂ (en vert) dans le cas d'une transition directe.

A largeur de bande interdite identique et avec une meilleure absorbance, les électrodes protégées par TiO₂ pourraient photogénérer davantage de paires électron-trou et donc exhiber un meilleur photocourant si ces charges sont bien collectées. C'est ce que nous allons vérifier à présent.

Dans un premier temps, les courbes courant-tension obtenues en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination donnent une indication de la valeur du photocourant généré par les électrodes. Le photocourant mesuré à 0V vs RHE, pH=6, pour l'électrode Cu/Cu₂O/CuO est de -2 mA/cm²; il est deux fois plus important que celui mesuré pour l'électrode protégée par deux couches de TiO₂. Ce n'est pas ce qui était a priori attendu après l'étude des spectres d'absorbance. La probable diminution de l'interface électrode/électrolyte due au dépôt de TiO₂ peut être une explication mais la différence est trop importante pour qu'il ne s'agisse que de ce facteur. Des recombinaisons ou encore des pièges présents à la surface peuvent également être la source de cette baisse de photocourant. En effet, le potentiel auquel apparait le photocourant est supérieur à 0,4 V vs RHE pour l'électrode non protégée et d'environ 0,35 V vs RHE pour l'électrode protégée par TiO₂.

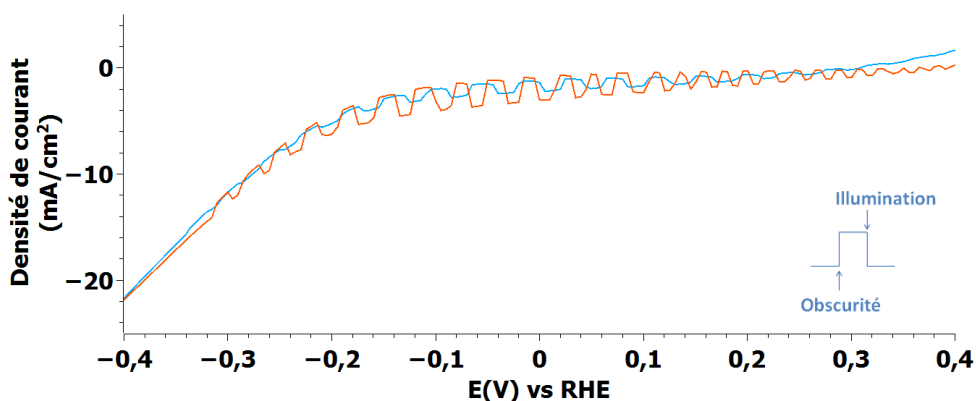


Figure 4.14: Caractéristiques courant-tension de Cu/Cu₂O/CuO EA 10-10 (en orange) seul et protégé par deux couches de TiO₂ (en bleu), pH=6, v=20 mV/s.

Enfin, la chronoampérométrie à 0V vs RHE, pH=6, en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination toutes les dix secondes, permet d'évaluer la stabilité du photocourant au cours du temps des électrodes.

A première vue, les courbes de densité de courant indiquent que le photocourant de l'électrode non protégée est plus important que celui de l'électrode protégée, confirmant ainsi ce qui a été observé avec les courbes courant-tension. La différence entre les échantillons est tout de même plus faible dans le cas de la chronoampérométrie.

En outre, on remarque que le photocourant des deux électrodes, avec et sans protection, diminue au cours du temps (cf. figure 4.15). Cependant, d'après le tableau 4.3 où sont reportées les valeurs des photocourants à 0V vs RHE, la stabilité de l'électrode protégée par TiO₂ est meilleure que celle de l'électrode non-protégée. Ainsi, bien que le photocourant diminue, la stabilité des électrodes est améliorée, ce qui était le but recherché.

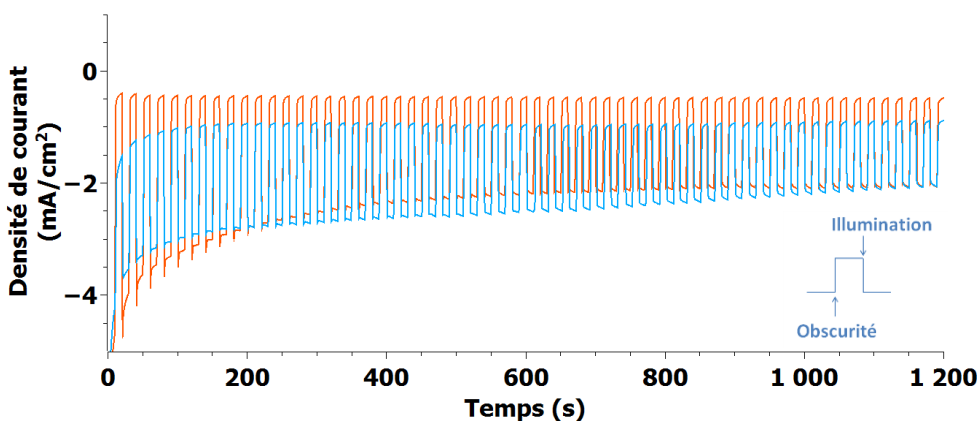


Figure 4.15: Chronoampérométrie à 0V vs RHE de Cu/Cu₂O/CuO EA 10-10 seul (en orange) et protégé par deux couches de TiO₂ (en bleu), pH=6. Alternance obscurité /illumination avec une fréquence de 0,1 Hz.

Echantillon	EA 10-10	EA 10-10 + 2c TiO ₂
Photocourant (mA/cm ²) à t=200s	-2.4	-1.9
Photocourant (mA/cm ²) à t=700s	-1.7	-1.5
Stabilité (%) J ₇₀₀ /J ₂₀₀	71	79

Tableau 4.3: Valeurs de photocourant de Cu/Cu₂O/CuO avec et sans protection par TiO₂, 0V vs RHE, pH=6.

En conclusion, la protection par TiO₂ des électrodes Cu/Cu₂O/CuO synthétisées par électrodéposition-anodisation du cuivre modifie la surface des électrodes, puisque les aiguilles de CuO présentes sans protection disparaissent après le dépôt par dip-coating de TiO₂. Le gap reste inchangé puisque l'absorption dans le visible est due aux oxydes de cuivre (TiO₂ absorbant seulement les photons situés dans l'UV). L'absorbance est certes légèrement plus importante mais le photocourant obtenu avec la protection est plus faible que sans protection. Ce résultat est peut-être dû à plusieurs facteurs tels qu'une interface électrode-électrolyte moins importante après le dépôt de TiO₂ par exemple. Enfin, la stabilité du photocourant est meilleure en présence du dioxyde de titane présent sur la surface de l'électrode Cu/Cu₂O/CuO, ce qui est une preuve de concept que TiO₂ peut être utilisé comme protection des oxydes de cuivre.

4.4.2 Protection par BaTiO₃

Lors de l'étude des trois pérovskites CaTiO₃, BaTiO₃ et SrTiO₃ au chapitre 3, certaines propriétés se sont révélées intéressantes, notamment pour BaTiO₃. En effet, le titanate de baryum est un semiconducteur de type n, facilement synthétisable par voie sol-gel. De plus, il est stable en milieu aqueux sur une large gamme de pH et des trois pérovskites étudiées, c'est le matériau dont le potentiel de bandes plates est le plus proche de 0V vs RHE. Le bas de sa bande de conduction est situé en-dessous du bas de celles de Cu₂O et CuO. Pour ces raisons, nous avons voulu le tester comme protection des oxydes de cuivre. (Des tests avec CaTiO₃ et SrTiO₃ sont toujours en cours d'étude et ne seront pas décrits ici.)

La surface des électrodes Cu/Cu₂O/CuO est très vallonnée comme on a pu le voir au chapitre 2, c'est pourquoi le dépôt d'une seule couche de protection n'est pas suffisant pour recouvrir toute la surface uniformément. Nous avons donc déposé deux couches de BaTiO₃ par dip-coating sur la surface d'électrodes de Cu/Cu₂O/CuO, selon les conditions décrites au paragraphe 4.2.

Les diffractogrammes avant et après dépôt de BaTiO₃ confirment la présence de titanate de baryum et son état cristallin avec l'apparition du pic de diffraction (110), dont l'intensité est négligeable devant celles des autres pics de diffraction présents sur le diffractogramme (cf. figure 4.16). L'épaisseur du titanate de baryum est probablement négligeable devant celle des oxydes de cuivre. De plus, les pics de diffraction des oxydes de

cuivre sont plus intenses après avoir déposé la couche de protection car pendant le traitement thermique supplémentaire, à 600°C pour cristalliser BaTiO₃, le cuivre s'oxyde thermiquement.

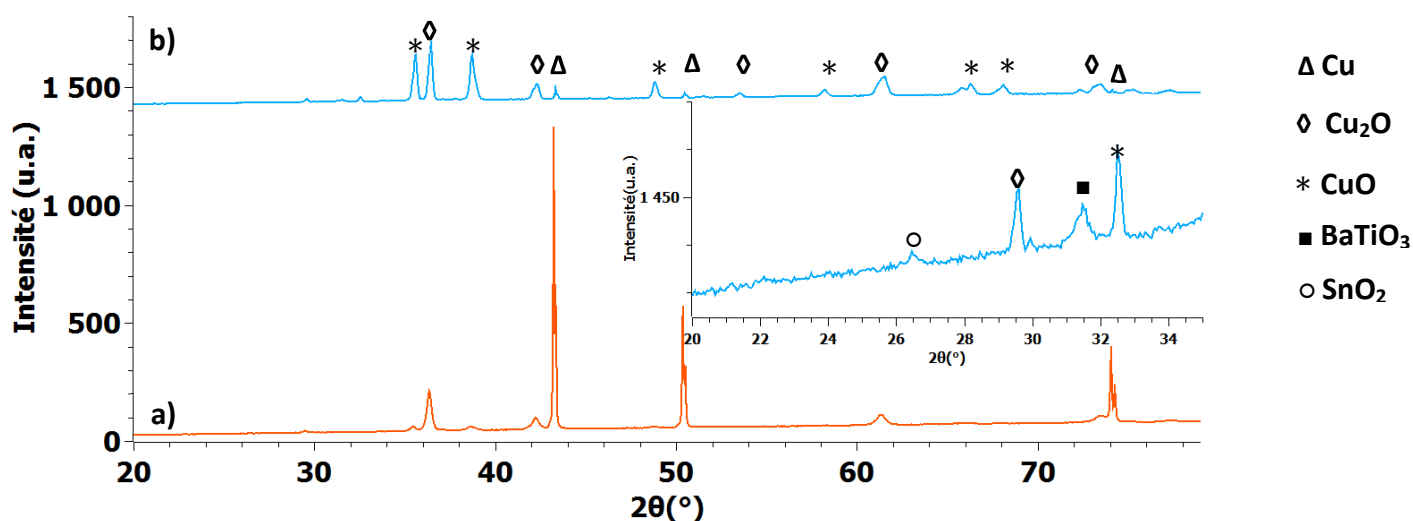
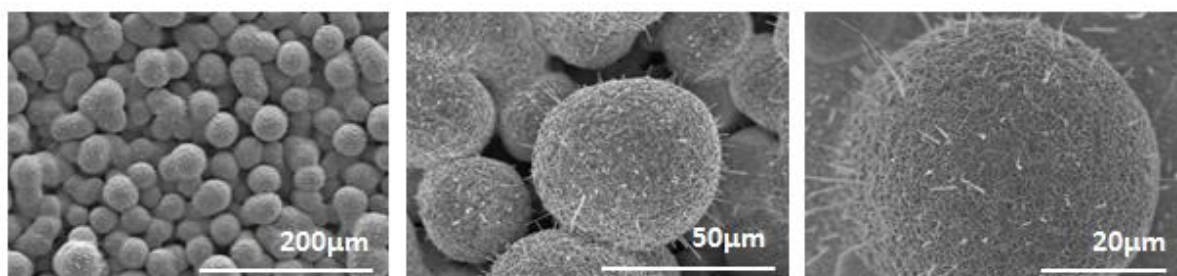


Figure 4.16: Diffractogrammes d'une électrode Cu/Cu₂O/CuO avant et après protection par deux couches de BaTiO₃.

Bien qu'en diffraction des rayons X, la structure pérovskite a été observée grâce au pic de diffraction (110), le ratio Ba/Ti est tout de même vérifié par EDX. Expérimentalement, le rapport Ba/Ti est égal à 0,99, ce qui confirme bien que la composition BaTiO₃.

La composition chimique et la structure pérovskite de BaTiO₃ ont été vérifiées par diffraction des rayons X et par analyse dispersive en énergie ; à présent, nous allons nous intéresser à la morphologie du dépôt sur la surface par SEM-FEG.

Le dépôt de BaTiO₃ recouvre uniformément toute la surface des électrodes à base de cuivre (cf. figure 4.17). De plus, contrairement à ce qui a été observé avec TiO₂ comme protection, le dépôt de BaTiO₃ altère peu la surface des électrodes Cu/Cu₂O/CuO. Des aiguilles de CuO sont encore présentes même si la plupart ont été cassées lors du dépôt par dip-coating de BaTiO₃ (cf. figure 4.17).



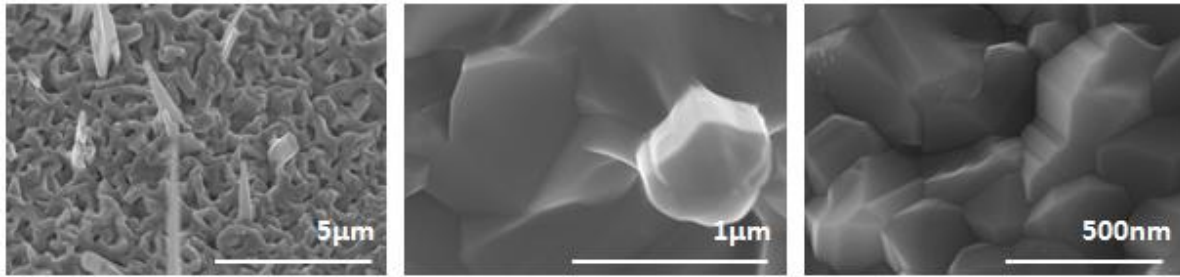


Figure 4.17: Clichés SEM-FEG des électrodes Cu/Cu₂O/CuO protégé par deux couches de BaTiO₃.

L'analyse par microscopie électronique à balayage des électrodes coupées en tranches confirme que l'épaisseur des couches de BaTiO₃ est négligeable devant celle des oxydes de cuivre (cf. figure 4.18), ce qui explique la faible intensité du pic de diffraction de BaTiO₃ par rapport à ceux des oxydes de cuivre par diffraction des rayons X (cf. figure 4.16). En effet, elle est de l'ordre de 200-300 nm, tandis que celle de CuO est comprise entre 1 et 2 μm, et celle de Cu₂O de l'ordre de 40 μm et celle Cu d'environ 10 μm pour un échantillon électrodéposé pendant 20 min et anodisé pendant la même durée. Cela confirme le modèle d'oxydation thermique du cuivre présenté au Chapitre 2, l'épaisseur du cuivre métal diminue et c'est surtout Cu₂O qui est formé, l'épaisseur de CuO restant à peu près constante. Expérimentalement, il est difficile d'obtenir des clichés en tranches exploitables pour ce type d'échantillons car la découpe abîme beaucoup la structure des électrodes.

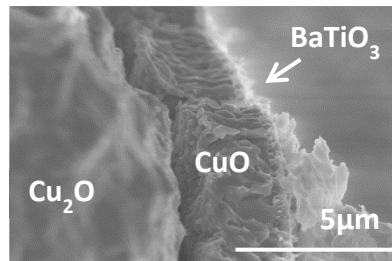


Figure 4.18: Clichés SEM-FEG d'une électrode Cu/Cu₂O/CuO EA 20-20 protégée par deux couches de BaTiO₃.

On s'intéresse ensuite aux propriétés optiques des électrodes de cuivre et de l'influence du dépôt du titanate de baryum à leur surface par des mesures d'absorbance. Au cours du chapitre 3, la largeur de bande interdite de BaTiO₃ à 600°C a été mesurée et celle correspondant à la transition directe est d'environ 3,8 eV. Cela explique l'absorbance uniquement dans l'UV des deux couches de BaTiO₃ (cf. figure 4.19). En outre, l'électrode Cu/Cu₂O/CuO protégée par BaTiO₃ absorbe davantage dans l'UV et dans le visible que l'électrode non-protégée, mais le gap reste inchangé à environ 1,1 eV. En effet, l'absorbant est essentiellement CuO et la présence d'une protection absorbant uniquement dans l'UV n'interfère donc pas dans l'absorption des photons par les oxydes de cuivre. Une explication possible de cette augmentation d'absorbance sur toute la gamme de longueurs d'onde

testées est la diminution de la réflexion du faisceau incident sur la surface grâce à la couche de BaTiO_3 . La réflexion dépend de la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux. Plus celle-ci est importante, plus la réflexion sera importante (pour un faisceau à incidence normale). Or, l'indice de réfraction de CuO est égal à 2,63 et celui de BaTiO_3 est égal à 2,4. Ainsi, avec la protection, la différence d'indice de réfraction entre l'air ($n = 1$) et l'électrode diminue. La réflexion est donc moins importante en présence de BaTiO_3 , ce qui pourrait expliquer cette augmentation de l'absorbance.

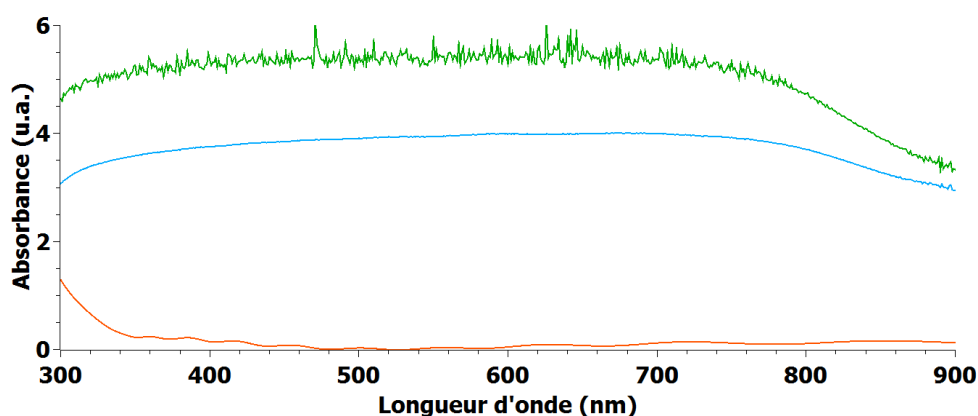


Figure 4.19: Spectres d'absorbance d'une électrode $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ EA 15-15 seule (en bleu), de deux couches de BaTiO_3 (en orange) et d'une électrode de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ EA 15-15 protégée par 2 couches de BaTiO_3 (en vert).

La composition, la structure pérovskite et l'état cristallin de BaTiO_3 ont été vérifiés dans un premier temps. Ensuite, le dépôt des deux couches par dip-coating sur la surface des électrodes d'oxyde de cuivre s'est avéré homogène et uniforme sur toute la surface, qui a été peu altérée d'après les clichés SEM-FEG. De plus, les mesures d'absorbance ont montré que les électrodes protégées absorbaient davantage que les électrodes non-protégées sur la même gamme de longueur d'onde, ce qui suggère que davantage de paires électron-trou pourraient être générées. Il faut donc à présent évaluer les performances électrochimiques qui donneront une indication sur l'efficacité de BaTiO_3 comme protection.

Les courbes courant-tension obtenues en alternant les périodes dans l'obscurité et sous illumination permettent d'évaluer le photocourant généré par une électrode. Ces courbes ont été mesurées pour des électrodes $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ synthétisées à différentes durées d'électrodéposition-anodisation, avec et sans protection par BaTiO_3 . Les valeurs du photocourant obtenus à 0V vs RHE (cf. tableau 4.4) sont relativement proches pour les échantillons protégés et non-protégés. En effet, le dépôt des couches de BaTiO_3 n'altère que peu la surface de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, il est donc probable que la surface spécifique soit peu modifiée. De plus, il n'interfère pas avec l'absorbance des oxydes de

cuivre, ainsi si le titanate de baryum transfère bien les électrons vers l'interface électrode/électrolyte, le photocourant ne devrait pas être modifié, c'est ce qui est observé. En outre, une différence est notable sur les quatre graphiques : le potentiel auquel apparaît le photocourant semble être plus positif lorsque l'électrode Cu/Cu₂O/CuO est protégée. En effet, le photocourant semble apparaître vers 0,5V vs RHE pour l'électrode non protégée tandis qu'à ce potentiel le photocourant est déjà en moyenne de -0,3 mA/cm² pour l'électrode protégée par le titanate de baryum.

Enfin, le dépôt d'un co-catalyseur, comme le platine ou MoS₃, sur la surface de la pérovskite pourrait permettre d'améliorer encore davantage ces résultats, comme ce qui a déjà été observé dans la littérature avec d'autres matériaux comme TiO₂ (cf. tableau 1.3).

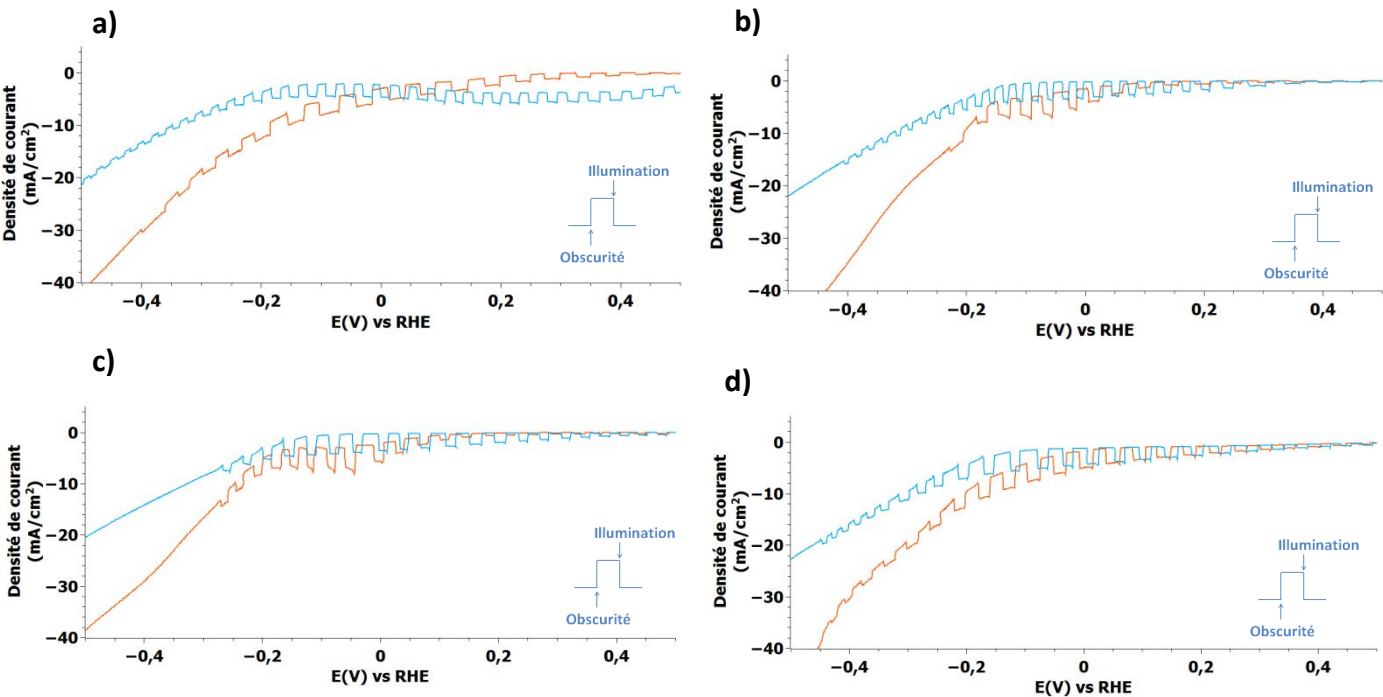


Figure 4.20: Caractéristiques courant-tension de Cu/Cu₂O/CuO synthétisés avec différentes durées d'électrodéposition et d'anodisation (en orange) et protégé par deux couches de BaTiO₃ (en bleu), pH=6. a) EA 15-15, b) EA 20-20, c) EA 25-25, d) EA 30-30. v=20 mV/s.

Echantillon	EA 15-15	EA 20-20	EA 25-25	EA 30-30	EA 15-15 + 2c BTO	EA 20-20 + 2c BTO	EA 25-25 + 2c BTO	EA 30-30 + 2c BTO
Photocourant (mA/cm ²)	-2,2	-2,5	-3,7	-3,3	-2,5	-3,1	-3,3	-3

Tableau 4.4: Valeurs de photocourant issues des courbes courant-tension de Cu/Cu₂O/CuO seul et protégé par deux couches de BaTiO₃ à différentes durées d'électrodéposition et d'anodisation, 0V vs RHE, pH=6.

La photostabilité des électrodes Cu/Cu₂O/CuO, synthétisées à différentes durées d'électrodéposition-anodisation, avec et sans protection par BaTiO₃ est évaluée en effectuant une chronoampérométrie à 0V vs RHE, pH=6, en alternant les périodes dans

l'obscurité et sous illumination à une fréquence de 0,1 Hz. Les courbes en orange de la figure 4.20 représentent les densités de courant en fonction du temps obtenues pour les électrodes d'oxydes de cuivre Cu/Cu₂O/CuO sans protection. Les différentes durées d'électrodéposition et d'anodisation du cuivre ne changent pas l'allure générale des densités de courant sous illumination dont la valeur absolue diminue en fonction du temps. Cela est dû à la photocorrosion des oxydes de cuivre en cuivre métal, ainsi les électrodes se désactivent au cours du temps, le cuivre métal n'étant pas photoactif. Le dépôt de titanate de baryum sur la surface de CuO permet d'une part d'augmenter la valeur du photocourant (cf. courbes en bleu de la figure 4.21) mais surtout d'améliorer la photostabilité. Le champ électrique crée à la jonction p-n entre l'oxyde de cuivre (II) et le titanate de baryum permet de mieux séparer les charges photogénérées et donc de limiter les recombinaisons électrons-trous. Ce phénomène, additionné d'une meilleure absorbance des électrodes protégées, pourrait expliquer l'augmentation de photocourant des électrodes protégées. De plus, la comparaison des valeurs de photocourant entre le début de la chronoampérométrie et après 20 min d'alternance entre l'obscurité et l'éclairement, reportées dans les tableaux 4.5 et 4.6, montre que la photostabilité des électrodes non-protégées est comprise entre 47% et 60%, tandis que celle des électrodes protégées par BaTiO₃ est supérieure à 89%. Les deux couches de BaTiO₃ recouvrent bien toute la surface des électrodes Cu/Cu₂O/CuO, ainsi ces dernières n'étant plus en contact avec l'électrolyte, elles ne subissent plus de photocorrosion. Dans ces conditions, les électrons continuent bien d'être transférés vers l'interface électrode/électrolyte afin de réduire les protons présents au sein de l'électrolyte en dihydrogène, ce qui explique la meilleure photostabilité observée.

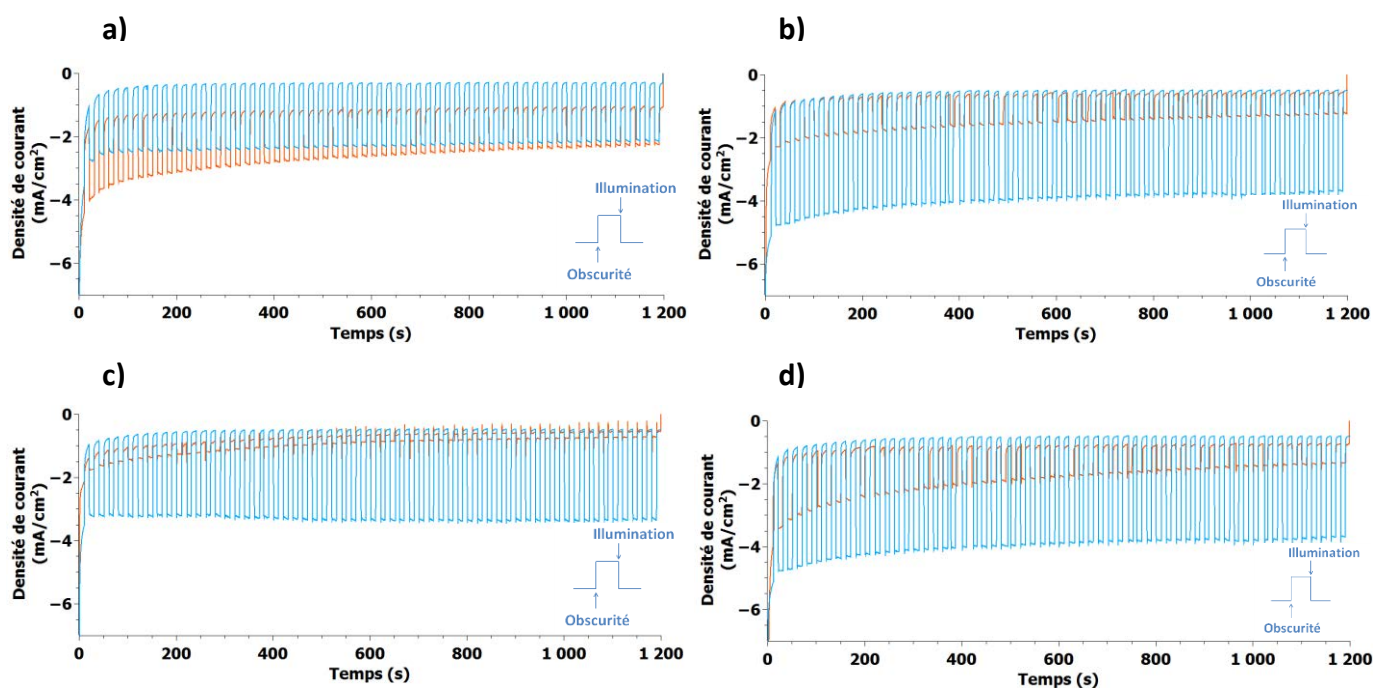


Figure 4.21: Chronoampérométrie à 0V vs RHE des échantillons Cu/Cu₂O/CuO synthétisés avec différentes durées d'électrodéposition et d'anodisation seuls (en orange) et protégés par deux couches de BaTiO₃ (en bleu), pH=6. a) EA 15-15, b) EA 20-20, c) EA 25-25, d) EA 30-30. Alternance obscurité/illumination avec une fréquence de 0,1Hz.

Echantillon	EA 15-15	EA 20-20	EA 25-25	EA 30-30
Photocourant (mA/cm ²) à t=200s	-2	-2,7	-0,4	-1,5
Photocourant (mA/cm ²) à t=1200s	-1,2	-1,4	-0,2	-0,7
Stabilité (%) J ₁₂₀₀ /J ₂₀₀	60	52	50	47

Tableau 4.5: Valeurs de photocourant de Cu/Cu₂O/CuO à différentes durées d'électrodéposition et d'anodisation, 0V vs RHE, pH=6.

Echantillon	EA 15-15 + 2c BaTiO ₃	EA 20-20 + 2c BaTiO ₃	EA 25-25 + 2c BaTiO ₃	EA 30-30 + 2c BaTiO ₃
Photocourant (mA/cm ²) à t=200s	-2	-3,6	-2,7	-3,4
Photocourant (mA/cm ²) à t=1200s	-1,8	-3,2	-2,8	-3,1
Stabilité (%) J ₁₂₀₀ /J ₂₀₀	90	89	>100	91

Tableau 4.6: Valeurs de photocourant de Cu/Cu₂O/CuO protégé par 2 couches de BaTiO₃ à différentes durées d'électrodéposition et d'anodisation, 0V vs RHE, pH=6.

Pour terminer cette étude, les courbes de Mott-Schottky sont tracées afin de connaître le potentiel de bandes plates des échantillons Cu/Cu₂O/CuO sans protection et protégés par deux couches de BaTiO₃. Les courbes $1/C^2$ (F⁻².cm⁴) en fonction du potentiel, sont tracées sur la figure 4.23 à une fréquence fixée (1 kHz). Cette courbe suit l'équation :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (4.4)$$

avec C la capacité de la charge d'espace du semiconducteur, q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité dans le vide, ϵ la permittivité relative du semiconducteur, N_A la quantité de dopants, V le potentiel appliqué, V_{BP} le potentiel de bandes plates, T la température (293K) et k la constante de Boltzmann.

La pente de la partie linéaire de la courbe est négative dans les deux cas, ce qui confirme bien que les électrodes se comportent comme un semiconducteur de type p. De plus, en extrapolant la partie linéaire jusqu'à $1/C^2 = 0$, le potentiel de bandes plates est facilement déterminé (à 25 mV près), soit environ 0,55V vs RHE pour Cu/Cu₂O/CuO et environ 0,7V vs RHE pour Cu/Cu₂O/CuO/BaTiO₃. Le potentiel de bandes plates est décalé vers les potentiels anodiques après le dépôt de la protection. Ce phénomène permet de rationaliser la différence de potentiel d'apparition du photocourant entre les deux types d'échantillons (cf. figure 4.20). En effet, le photovoltage augmente ainsi que la courbure des bandes en substituant l'interface CuO/H₂O par la jonction CuO/BaTiO₃. Cela a déjà été observé lors de la jonction p-n entre Cu₂O et ZnS [12].

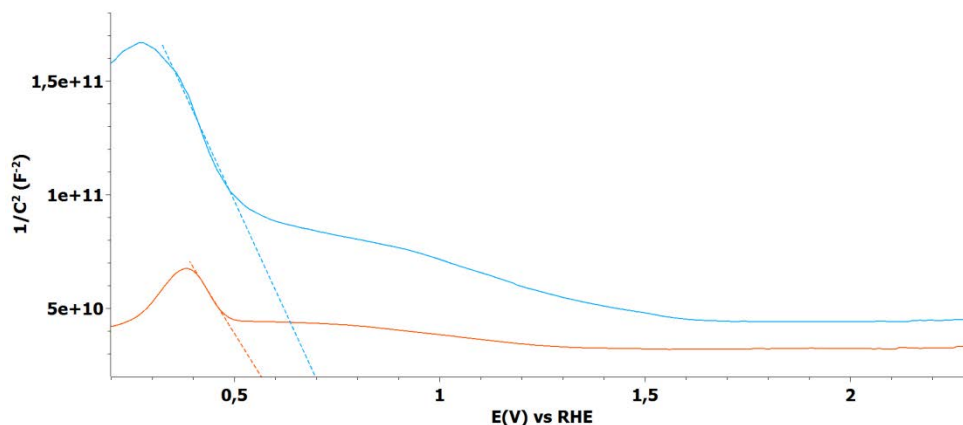


Figure 4.23: Courbes de Mott-Schottky des échantillons Cu/Cu₂O/CuO EA 20-20 seul (en orange), et protégés par deux couches de BaTiO₃ (en bleu), pH=14.

En conclusion, le titanate de baryum, dont la composition a été vérifiée par EDX, a bien cristallisé sur la surface des électrodes Cu/Cu₂O/CuO dans la structure pérovskite, après le traitement thermique à 600°C. De plus, au cours de ce traitement, la composition des électrodes d'oxydes de cuivre évolue puisque l'intensité des pics de diffraction de Cu₂O et CuO a augmenté et celle des pics du cuivre métal a diminué en comparaison avec le diffractogramme obtenu avant traitement. Le cuivre s'est donc oxydé thermiquement en oxydes de cuivre, ce qui fait plus de matière photoactive au sein des électrodes. Sinon, l'analyse au SEM-FEG de la surface a montré que BaTiO₃ recouvre uniformément toute la surface des électrodes. Des aiguilles de CuO sont encore présentes sur la surface tandis que d'autres n'ont pas résisté au dépôt par dip-coating des deux couches de pérovskite et se sont cassées. Enfin, en électrochimie, les courbes courant-tension ont démontré que les photocourants des électrodes avec et sans protection sont sensiblement identiques avec et sans protection. Quant à la chronoampérométrie à 0V vs RHE, elle a mis en évidence la diminution du photocourant au cours du temps pour les électrodes non protégées entre 47 et 60% en 20 min environ, tandis que le photocourant à 0V vs RHE des électrodes protégées par BaTiO₃ est supérieur aux électrodes non protégées, probablement grâce à une meilleure séparation des charges à la jonction p-n et donc une limitation des recombinaisons. Le photocourant est surtout plus stable au cours du temps car plus de 89% du photocourant généré est encore conservé après 20 min. La protection des électrodes Cu/Cu₂O/CuO par BaTiO₃ semble donc efficace face à la photocorrosion et présente des résultats supérieurs à ceux obtenus avec SrTiO₃, une autre pérovskite, comme protection de Cu₂O [13].

4.4.3 Comparaison des protections

Le dioxyde de titane et le titanate de baryum sont deux semiconducteurs de type n qui ont été étudiés comme protection des oxydes de cuivre, semiconducteurs de type p, face à la photocorrosion. Comme nous venons de le voir aux deux paragraphes précédents, ils semblent jouer leur rôle de protection efficacement. Nous allons donc à présent comparer ces deux matériaux, en analysant par exemple, certaines propriétés électrochimiques, via une chronoampérométrie à 0V vs RHE et des mesures d'impédance. Nous terminerons cette étude en présentant des mesures de rendements quantiques et faradiques.

Tout d'abord, nous allons comparer la photostabilité des électrodes protégées par TiO_2 ou BaTiO_3 et non protégées grâce aux courbes obtenues en chronoampérométrie à 0V vs RHE, pH=6, en alternant toutes les dix secondes les périodes dans l'obscurité et sous illumination. En 20 min, le photocourant de l'électrode sans protection diminue de 42% tandis que le photocourant des électrodes d'oxydes de cuivre protégées est maintenu. Ainsi, après 20 min de test, le photocourant obtenu par les électrodes protégées est supérieur à celui obtenu par l'électrode non protégée ; TiO_2 et BaTiO_3 remplissent donc bien leur rôle.

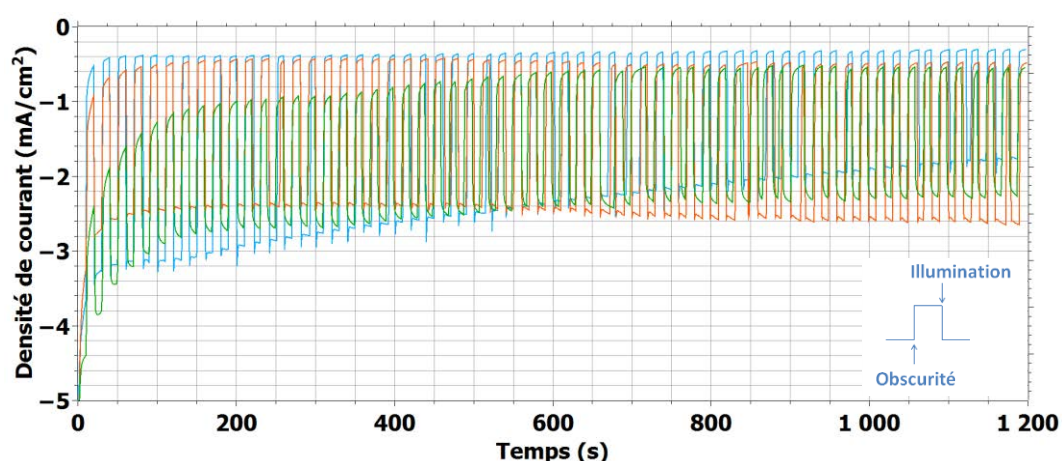


Figure 4.23: Chronoampérométrie à 0V vs RHE des échantillons Cu/Cu₂O/CuO EA 20-20 seul (en bleu), protégés par deux couches de BaTiO₃ (en orange) ou de TiO₂ (en vert), pH=6. Alternance obscurité/illumination avec une fréquence de 0,1 Hz.

Echantillon	EA 20-20	EA 20-20 + 2c BaTiO ₃	EA 20-20 + 2c TiO ₂
Photocourant (mA/cm ²) à t=200s	-2,5	-1,9	-1,7
Photocourant (mA/cm ²) à t=1200s	-1,5	-2,1	-1,7
Stabilité (%) J_{1200}/J_{200}	58	>100	100

Tableau 4.6: Valeurs de photocourant de Cu/Cu₂O/CuO protégé par 2 couches de BaTiO₃ ou de TiO₂, 0V vs RHE, pH=6.

Il faut à présent étudier si les électrons sont bien transférés vers la surface via le semiconducteur de type n. Pour cela, nous allons utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode d'analyse qui permet d'étudier les processus de transfert de charge et de recombinaisons à l'interface semiconducteur/électrolyte. La figure 4.24 présente les diagrammes de Nyquist dans l'obscurité et sous illumination. Le demi-cercle des diagrammes de Nyquist à haute fréquence est caractéristique du transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte et le diamètre du demi-cercle représente la résistance de transfert de charge. Les résultats expérimentaux ont été modélisés suivant un circuit électrique équivalent, appelé circuit de Randles (cf. figure 4.23), représentant l'interface entre le semiconducteur solide et l'électrolyte liquide. La modélisation de l'interface électrode/électrolyte par le circuit

électrique de Randles est relativement simple mais permet d'appréhender rapidement et simplement les phénomènes élémentaires qui se produisent entre un semiconducteur et un électrolyte dans le cadre d'une réaction faradique à l'interface.

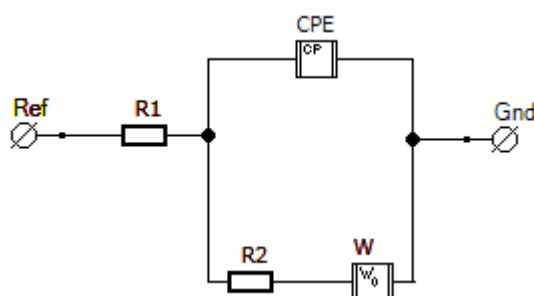


Figure 4.24: Modèle de Randles comme circuit équivalent pour modéliser une réaction ici à l'interface semiconducteur/électrolyte, avec R_1 la résistance de l'électrolyte, R_2 la résistance de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, W l'impédance de Warburg représente la diffusion des espèces, et CPE, l'élément à phase constante, représente la capacité de double couche de Helmholtz. On a choisi une CPE car la mésosstructure de l'électrode induit une distribution du courant non-uniforme et donc un écart à l'idéalité pour la capacité $Z_{CPE}=1/j\omega C^n$ avec n proche de 1 [14].

Les diagrammes de Nyquist (figure 4.25) dans l'obscurité présentent des résistances de transfert de charge plus importantes que sous éclaircissement pour tous les échantillons. Cela peut s'expliquer par une densité de porteurs de charge plus importante formée par photo-excitation par rapport à la mesure dans l'obscurité.

Les valeurs des résistances de transfert de charge obtenues après modélisation des diagrammes de Nyquist de la figure 4.25 sont reportées dans le tableau 4.7. Ainsi, la résistance de transfert de charge des électrodes Cu/Cu₂O/CuO protégées est plus faible que l'électrode non-protégée. Cela indique que la protection par un semiconducteur de type n facilite le transfert des électrons photogénérés des oxydes de cuivre vers l'électrolyte, ce qui améliore l'activité photoélectrochimique de ces électrodes [15]. La comparaison des résistances de transfert de charge sous illumination des électrodes Cu/Cu₂O/CuO protégées par BaTiO₃ et TiO₂ révèle que les charges sont plus facilement transférées vers l'électrolyte avec BaTiO₃ qu'avec TiO₂. En effet, le dépôt du titanate de baryum sur la surface de l'électrode de cuivre a permis de diviser presque par deux la résistance de transfert de charge sous illumination. Enfin, la résistance de l'électrolyte est comprise entre 50 et 100Ω pour tous les échantillons, elle dépend de la distance entre les électrodes qui peut varier légèrement d'une expérience à l'autre.

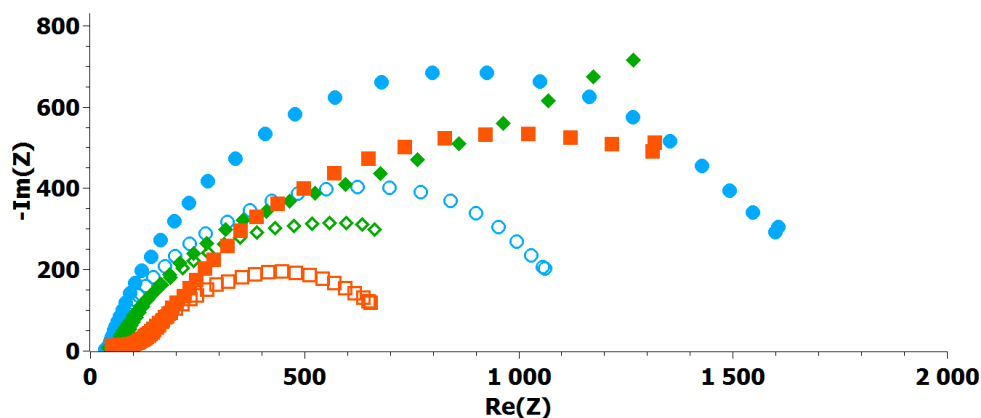


Figure 4.25: Diagrammes de Nyquist de Cu/Cu₂O/CuO EA 20-20, seul (cercle, en bleu) et protégé par deux couches de BaTiO₃ (carré, en orange) ou deux couches de TiO₂ (losange, en vert), 0V vs RHE, pH=6, balayage entre 200 kHz et 0,1 Hz. Pour une même couleur/forme, les formes pleines représentent le diagramme de Nyquist dans l'obscurité et les formes creuses sous illumination.

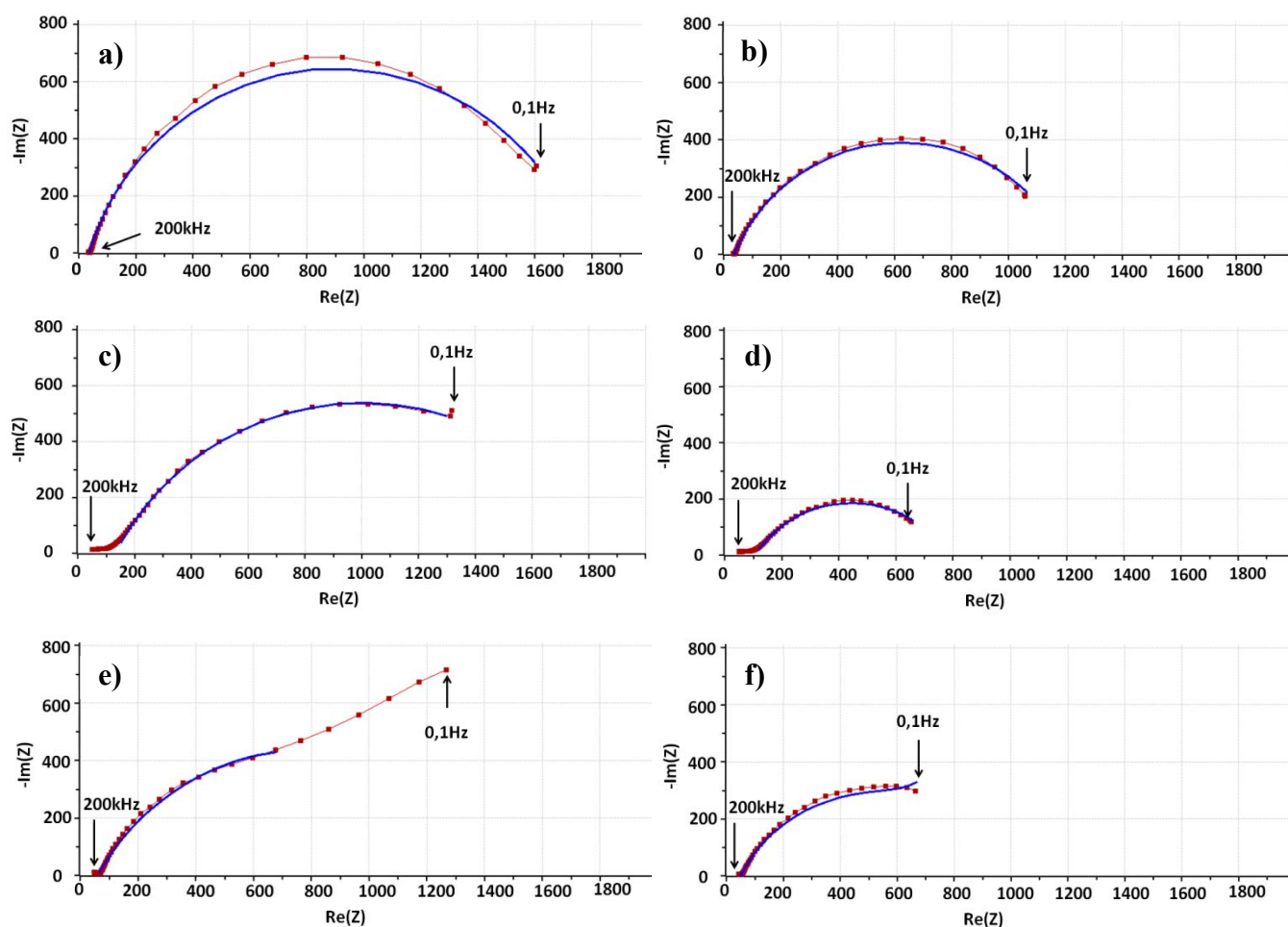


Figure 4.26: Diagrammes de Nyquist (en rouge) de Cu/Cu₂O/CuO EA 20-20 seul a) dans l'obscurité, b) sous éclairage, de Cu/Cu₂O/CuO EA 20-20 protégé par deux couches de BaTiO₃ c) dans l'obscurité, d) sous éclairage et de Cu/Cu₂O/CuO EA 20-20 protégé par deux couches TiO₂ e) dans l'obscurité et f) sous éclairage, 0V vs RHE, pH=6. Les courbes en bleu représentent les modélisations obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent de Randles.

Echantillon	$R_{\text{transfert de charge}} (\Omega)$	
	Dans le noir	Sous illumination
Cu/Cu₂O/CuO	1724	1183
Cu/Cu₂O/CuO + 2c BaTiO₃	1745	680
Cu/Cu₂O/CuO+ 2c TiO₂	1474	914

Tableau 4.7: Données issues des diagrammes de Nyquist d'après les fits utilisant le circuit de Randles comme modèle électrique équivalent.

Après avoir étudié les propriétés électrochimiques des électrodes Cu/Cu₂O/CuO avec et sans protection, on va à présent estimer les rendements quantiques et faradiques de ces électrodes. Le but est de connaître, d'une part, le nombre d'électrons photogénérés par le semiconducteur par rapport au nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée, et d'autre part, la quantité de dihydrogène produit par la photocathode par rapport au nombre d'électrons photogénérés à une puissance lumineuse donnée.

Les rendements quantiques sont évalués dans un premier temps. Pour commencer, les courbes de photocourant obtenues pour les différentes électrodes Cu/Cu₂O/CuO non-protégée et protégées par TiO₂ ou BaTiO₃ sont tracées en fonction de la longueur d'onde incidente sur la figure 4.27. On remarque immédiatement que l'allure des courbes orange et verte, représentant le photocourant obtenu par les électrodes d'oxydes de cuivre protégées respectivement par BaTiO₃ et TiO₂, est similaire. Le photocourant augmente jusqu'à 420 nm où il atteint un extremum local, diminue ensuite jusqu'à 450 nm puis augmente jusqu'au maximum global situé à 480 nm avant de diminuer progressivement avec l'augmentation de la longueur d'onde. Ces électrodes absorbent largement les photons dans le visible, jusqu'à environ 900 nm, soit 1,4 eV environ, ce qui correspond à peu près à la largeur de bande interdite de CuO. L'électrode protégée par BaTiO₃ génère tout de même plus de photocourant que celle protégée par TiO₂, ce qui est en accord avec les courbes obtenues en chronoampérométrie précédemment. Une explication peut être une meilleure séparation des charges à la jonction p-n entre l'oxyde de cuivre (II) et BaTiO₃. La courbe de Cu/Cu₂O/CuO non protégée en revanche a une allure singulière, dans la mesure où elle ne semble pas impactée par la longueur d'onde incidente. En effet, le photocourant augmente quasi-linéairement au cours de l'expérience. Cela est probablement dû à l'instabilité de cette électrode causée par la photocorrosion des oxydes de cuivre qui a lieu au cours de l'expérience. D'ailleurs cette courbe a été obtenue en soustrayant à la densité de courant obtenue par longueur d'onde, celle mesurée dans l'obscurité avant le début de l'expérience. Le problème est qu'à la fin de l'expérience la densité de courant dans l'obscurité a évolué, de sorte que le photocourant à la fin de l'expérience devrait être quasi-nul.

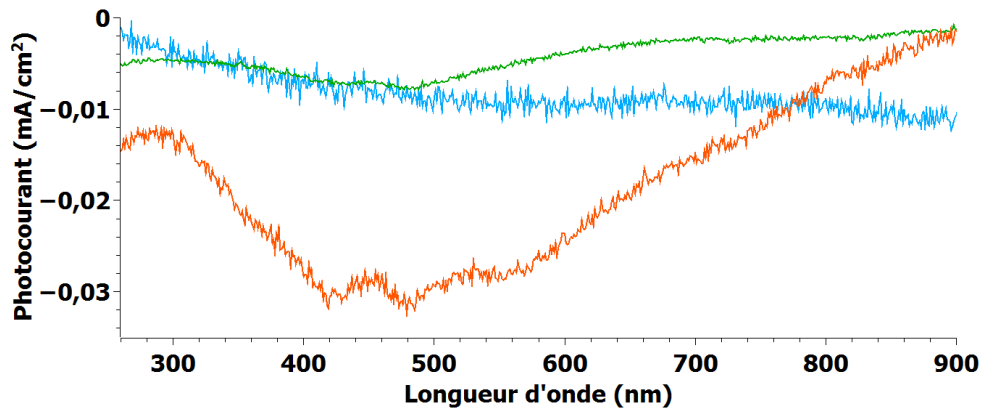


Figure 4.27: Photocourant obtenu en fonction de la longueur d'onde incidente de Cu/Cu₂O/CuO EA 15-15 seul (en bleu), de Cu/Cu₂O/CuO EA 15-15 protégé par BaTiO₃ (en orange) et protégé par TiO₂ (en vert), 0V vs RHE, pH=6. Vitesse de scan : 1 nm/s.

Le rendement quantique (ou IPCE en anglais) représente le rapport entre le nombre d'électrons photogénérés et le nombre de photons incidents arrivant sur la surface d'une électrode, selon l'équation:

$$IPCE(\lambda) = \frac{hcJ_{ph}(\lambda)}{e\lambda P(\lambda)} \quad (4.5)$$

avec h , la constante de Planck ($= 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s), c la vitesse de la lumière dans le vide ($= 3 \cdot 10^8$ m/s), J_{ph} la densité de courant (en mA/cm²) à la longueur d'onde λ (en nm), e la charge élémentaire ($= 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et $P(\lambda)$ la puissance lumineuse incidente (en mW/cm²) à la longueur d'onde λ .

Ainsi, il faut reprendre les valeurs de la figure 4.25 sur laquelle sont tracés les photocourants des différentes électrodes étudiées en fonction de la longueur d'onde. De plus, le spectre de la lampe en puissance en fonction de la longueur d'onde est établi (à l'aide d'une thermopile) et donc connu. Toutes les données sont donc réunies pour aisément calculer le rendement quantique des électrodes. Cependant, les résultats obtenus par le calcul n'ont aucune réalité physique car les rendements calculés sont largement supérieurs à 100%, malgré les multiples mesures effectuées.

On peut tout-de-même tirer quelques informations de la figure 4.27. En effet, ces dernières montrent que les électrodes Cu/Cu₂O/CuO absorbent des photons photogénérant ensuite des électrons sur une large gamme de longueur d'onde, notamment dans le visible, jusqu'à près de 900 nm. Cela est en grande partie dû à la faible largeur interdite de CuO (environ 1,5 eV) et qui démontrent en plus une bonne corrélation entre l'absorption de photons et la photogénération-collection des charges. Les valeurs obtenues sont d'ailleurs plus élevées que dans la littérature pour Cu₂O/TiO₂ à $\lambda > 600$ nm [8]. Si le rendement quantique était nul, aucun photocourant ne serait observé, ainsi nous savons que celui-ci est non-nul jusqu'à 900 nm. Il reste encore à déterminer sa valeur exacte.

Cependant, nous pouvons déjà connaître son allure grâce au spectre normalisé de la lampe (i.e. on définit le maximum de puissance sur le spectre comme étant égal à 1). Les courbes sont représentées sur la figure 4.28. L'électrode protégée par BaTiO₃ est celle qui présente le meilleur rendement quantique, probablement grâce à une meilleure absorbance couplée à une meilleure séparation des charges photogénérées qui peuvent alors être collectées. Ce travail est en cours d'étude. Ces expériences ont été réalisées à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers en collaboration avec le professeur Nicolas Alonso-Vante.

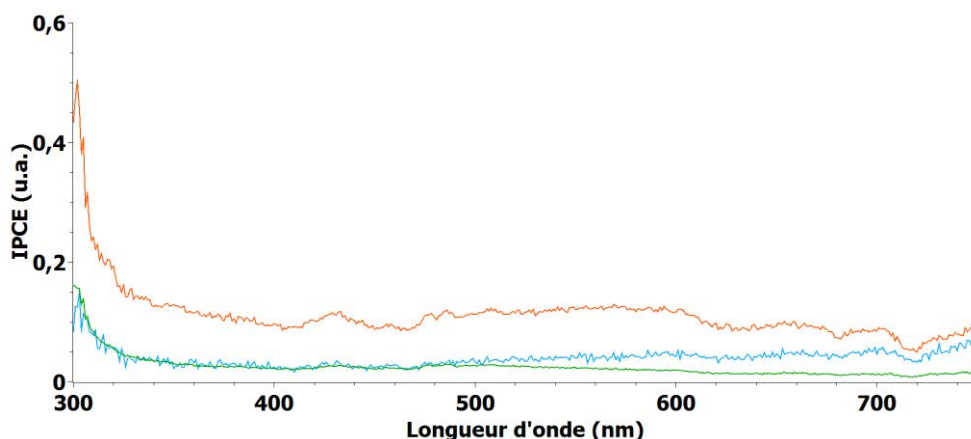


Figure 4.28: Courbes de rendement quantique en fonction de la longueur d'onde incidente de Cu/Cu₂O/CuO EA 15-15 seul (en bleu), de Cu/Cu₂O/CuO EA 15-15 protégé par BaTiO₃ (en orange) et protégé par TiO₂ (en vert), 0V vs RHE, pH=6.

Pour finaliser l'étude des protections des oxydes de cuivre, on cherche à présent à connaître le pourcentage d'électrons photogénérés qui a réagi avec les protons de l'électrolyte pour former du dihydrogène. A partir de la quantité de dihydrogène produit et du photocourant généré par les photocathodes à 0V vs RHE, on peut calculer le rendement faradique pour chacune des électrodes, d'après la formule suivante:

$$\eta_F = \frac{2n_{H_2}F}{I_{ph}t} \quad (4.6)$$

avec n_{H_2} la quantité de H₂ (en mol) produite pendant le temps t (en s), I_{ph} est l'intensité du courant photogénéré (en A), F est la constante de Faraday = 96500 s.A/mol.

Expérimentalement, un volume de gaz est prélevé à l'aide d'une seringue toutes les 15 minutes et injecté dans une chromatographie en phase gazeuse (en collaboration avec le laboratoire de Chimie des Processus Biologiques du Prof. Marc Fontecave, Collège de France) afin de connaître la quantité de dihydrogène produite par chaque photocathode au cours du temps (cf. figure 4.29). La production de H₂ augmente bien pour les trois électrodes testées et c'est l'électrode protégée par BaTiO₃ qui présente la production de dihydrogène la plus importante. Ce résultat est assez logique puisque comme on l'a vu précédemment, cette électrode génère légèrement plus de photocourant au cours du temps que l'électrode protégée par TiO₂.

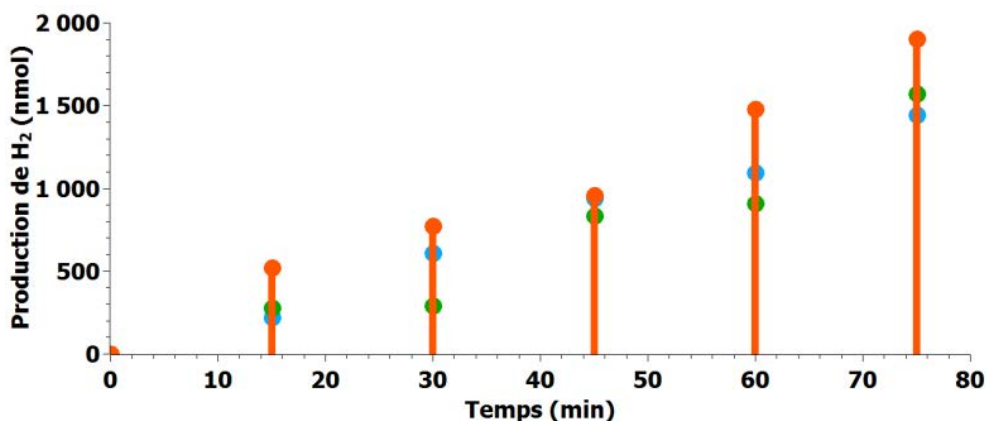


Figure 4.29: Production de dihydrogène en fonction du temps des électrodes Cu/Cu₂O/CuO EA 15-15 non protégée(en bleu) et protégées par BaTiO₃ (en orange) ou par TiO₂ (en vert) à 0V vs RHE, pH=7.

Ainsi, à partir de la quantité de dihydrogène produite au bout d'une heure et la quantité de charges photogénérées pendant cette même durée, on peut estimer le rendement faradique de la photoélectrolyse pour les différentes électrodes. On obtient donc un rendement d'environ 66% pour l'électrode Cu/Cu₂O/CuO (EA 15-15), 81% pour l'électrode Cu/Cu₂O/CuO (EA 15-15) protégé par TiO₂ et de 84% pour l'électrode Cu/Cu₂O/CuO (EA 15-15) protégée par BaTiO₃. Le rendement faradique obtenu avec les électrodes protégées est supérieur à celui obtenu avec l'électrode non protégée. En effet, sans protection, une partie des électrons photogénérés est utilisée pour la photocorrosion des oxydes de cuivre, et ne sert donc pas à la réduction des protons en dihydrogène, ce qui explique cette différence.

Ainsi, le dioxyde de titane et le titanate de baryum remplissent bien leur rôle de protection puisque d'une part, le photocourant obtenu pour les électrodes Cu/Cu₂O/CuO est nettement plus stable au cours du temps que les électrodes non-protégées. D'autre part, les mesures en impédance ont montré une diminution de la résistance de transfert de charge, sous illumination, à l'interface électrode/électrolyte en présence de protection. Le passage des électrons de l'électrode aux protons de l'électrolyte est donc facilité. Pour toutes ces mesures, BaTiO₃ exhibe de meilleures performances que TiO₂. Les rendements faradiques et quantiques sont encore en cours d'étude mais quelques tendances se dessinent tout de même. Tout d'abord, des électrons sont bien photogénérés dans tout le visible, ce qui démontre une bonne absorption des photons par les électrodes protégées (grâce à CuO) mais surtout une bonne conversion photon-paire électron-trou. Ensuite, les électrodes Cu/Cu₂O/CuO avec protection produisent davantage de H₂ que les électrodes non protégées. En effet, tous les électrons servent à la réduction des protons et une partie n'est plus utilisée pour la réaction parasite de photocorrosion des oxydes de cuivre comme dans le cas des électrodes sans protection. Les électrodes protégées ont donc gagné en stabilité et exhibent de meilleures performances photoélectrocatalytiques.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la protection d'électrodes composées d'oxyde(s) de cuivre, synthétisées par voie sol-gel couplée au dip-coating ou par électrodéposition-anodisation, face à la photocorrosion. Notre stratégie a été de déposer par voie sol-gel couplée au dip-coating un semiconducteur de type n sur la surface de ces électrodes. L'objectif était double, d'une part, empêcher physiquement l'électrolyte d'entrer en contact avec les oxydes de cuivre avec un matériau stable en milieu aqueux comme rempart; d'autre part, ne pas gêner le passage des électrons vers l'interface électrode/électrolyte voire même améliorer la séparation des charges. En effet, à la jonction p-n entre les deux types de semiconducteur, le champ électrique créé favorise la séparation des charges et donc limite le nombre de recombinaisons.

Deux matériaux, semiconducteur de type n, stables en milieu aqueux et facilement synthétisables, ont été étudiés comme protection. Le dioxyde de titane connu dans la littérature comme photoélectrode et le titanate de baryum, plus original dans ce rôle, dont les propriétés photocatalytiques ont été étudiées au chapitre 3. Le dépôt de deux couches par dip-coating de ces deux matériaux sur la surface d'oxyde de cuivre (II) permet un recouvrement homogène, mais qui altère un peu la morphologie comme on a pu le voir dans le cas des électrodes Cu/Cu₂O/CuO. Les aiguilles de CuO n'ont pas résisté au dépôt de la protection. Le traitement thermique à $T > 500^{\circ}\text{C}$ nécessaire à la cristallisation des matériaux de protection modifie la composition des électrodes Cu/Cu₂O/CuO dont la proportion d'oxydes de cuivre augmente par rapport au cuivre métal qui s'est oxydé thermiquement, augmentant ainsi la part de matériaux photoactifs au sein de l'électrode. Enfin, TiO₂ et BaTiO₃ s'avèrent être efficaces comme protection. En effet, la photostabilité est améliorée de moins de 60% sans protection en 20 min à plus de 89%. Le rendement faradique est ainsi amélioré car tous les électrons photogénérés servent à la production de dihydrogène, réaction qui n'est plus parasitée par la photoréduction des oxydes de cuivre en cuivre métal. Les meilleurs résultats en termes de photocourant, de photostabilité et de résistance de transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte sont obtenus pour le titanate de baryum par rapport au dioxyde de titane.

Nous avons donc mis au point des photocathodes avec une composition (et une architecture pour Cu/Cu₂O/CuO) originale(s), composées d'oxyde(s) de cuivre et d'un semiconducteur de type n, TiO₂ ou BaTiO₃, dont la conjugaison des propriétés de chaque matériau permet de sublimer (au sens littéraire et non physique du terme) l'ensemble pour obtenir une électrode performante et stable au cours du temps. Ces performances pourraient encore être améliorées en déposant sur la couche de protection un co-catalyseur tel que le platine ou MoS₃ [16][17](en cours d'étude) comme ce qui a déjà été observé dans la littérature [18][19].

Références

- [1] P. Wang, Y. H. Ng, and R. Amal, "Embedment of anodized p-type Cu_2O thin films with CuO nanowires for improvement in photoelectrochemical stability," *Nanoscale*, vol. 5, no. 7, p. 2952, 2013.
- [2] H. Gerischer, "Electrolytic decomposition and photodecomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 1422–1428, 1978.
- [3] H. Gerischer, "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 11–12, pp. 1677–1699, 1990.
- [4] R. Wick and S. D. Tilley, "Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion with Cu_2O ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 26243–26257, 2015.
- [5] Z. Zhang and P. Wang, "Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 2456–2464, 2012.
- [6] Q. Huang, F. Kang, H. Liu, Q. Li, and X. Xiao, "Highly aligned $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 7, pp. 2418–2425, 2013.
- [7] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [8] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S. H. Baeck, and E. W. McFarland, "A $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 77, no. 3, pp. 229–237, 2003.
- [9] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 456–461, 2011.
- [10] Z. Zhang, R. Dua, L. Zhang, H. Zhu, H. Zhang, and P. Wang, "Carbon-Layer-Protected Cuprous oxide nanowire arrays for efficient water reduction," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1709–1717, 2013.
- [11] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO_2 Powder by XRD and TEM," *Nat. Sci.*, vol. 42, no. 5, pp. 357–361, 2008.
- [12] P. Dai, W. Li, J. Xie, Y. He, J. Thorne, G. McMahon, J. Zhan, and D. Wang, "Forming buried junctions to enhance the photovoltage generated by cuprous oxide in aqueous solutions," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 53, no. 49, pp. 13493–7, 2014.
- [13] D. Sharma, S. Upadhyay, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, U. V. Waghmare, and S. Dass, "Improved Photoelectrochemical Water Splitting Performance of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SrTiO}_3$ Heterojunction Photoelectrode," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 11, pp. 25320–25329, 2014.
- [14] T. Lopes, L. Andrade, F. Le Formal, M. Grätzel, K. Sivula, and A. Mendes, "Hematite photoelectrodes for water splitting: evaluation of the role of film thickness by impedance spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 31, p. 16515, 2014.

- [15] W. Shi, X. Zhang, S. Li, B. Zhang, M. Wang, and Y. Shen, "Carbon coated Cu_2O nanowires for photo-electrochemical water splitting with enhanced activity," *Appl. Surf. Sci.*, 2015.
- [16] T. Bourgeteau, D. Tondelier, B. Geffroy, R. Brisse, C. Laberty-Robert, S. Campidelli, R. de Bettignies, V. Artero, S. Palacin, and B. Jusselme, "A H_2 -evolving photocathode based on direct sensitization of MoS_3 with an organic photovoltaic cell," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 9, p. 2706, 2013.
- [17] H. Vrubel, D. Merki, and X. Hu, "Hydrogen evolution catalyzed by MoS_3 and MoS_2 particles," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 6136, 2012.
- [18] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 456–461, 2011.
- [19] C. G. Morales-Guio, S. D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, and X. Hu, "Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2014.

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de mettre au point une photocathode pouvant s'intégrer dans une cellule complète de photoélectrolyse de l'eau. Pour cela, notre cahier des charges était de trouver des matériaux dont la position du bas de la bande de conduction peut thermodynamiquement permettre la réduction des protons en dihydrogène, avec une largeur de bande interdite suffisamment faible. Le but est d'absorber le maximum de photons, notamment dans le visible (qui représente 40% du rayonnement solaire contre 5% pour les rayonnements UVs). Ils doivent de plus être stables en milieu aqueux à différents pH. Enfin, ils doivent être facilement synthétisables par des procédés peu onéreux et être composés d'éléments chimiques abondants. Il n'existe à l'heure actuelle aucun matériau connu qui satisfasse tous ces critères.

Nous avons donc commencé par étudier un matériau connu : l'oxyde de cuivre (I) via une synthèse par voie sol-gel couplée au dip-coating. Devant l'impossibilité d'obtenir Cu_2O seul par cette voie de synthèse à partir du précurseur CuCl_2 et malgré des traitements thermiques réducteurs, cela nous a amenés à nous intéresser à un autre oxyde de cuivre : CuO , moins étudié comme photocathode. En effet, les avis divergent dans la littérature sur la position du bas de sa bande de conduction. Expérimentalement, nous avons démontré que la largeur de bande interdite de CuO était d'environ 1,5 eV et que le potentiel de bandes plates est situé à environ 1V vs RHE. Sachant que c'est un semiconducteur de type p et qu'ainsi son niveau de Fermi est proche du haut de sa bande de valence, on en conclut que le potentiel du bas de la bande de conduction de CuO est négatif et qu'il peut être utilisé comme photocathode. De plus, il génère un photocourant à 0V vs RHE proche de -1 mA/cm^2 (pH=8).

Puis, nous avons étudié une autre voie de synthèse des oxydes de cuivre par électro-dépôt et anodisation du cuivre. L'intérêt est d'utiliser la faible bande interdite de CuO comme absorbeur et la position des bandes de Cu_2O afin qu'après alignement des niveaux de Fermi des deux oxydes, les bandes de CuO se situent à une énergie plus positive, favorisant la réaction de réduction des protons. Les photocourants obtenus par cette voie de synthèse sont plus importants que par la voie de synthèse précédente. Le meilleur photocourant obtenu est de $-4,3 \text{ mA/cm}^2$ à 0V vs RHE (pH=6). Cependant, les épaisseurs ne sont pas comparables.

Enfin, le même phénomène est observé avec les deux voies de synthèse : lors des mesures en électrochimie, les échantillons d'oxydes de cuivre se réduisent au cours du temps. En effet, les potentiels de photocorrosion de CuO et Cu_2O se situent dans la bande interdite. Ainsi, les réactions de photocorrosion des oxydes de cuivre entrent en compétition

avec la production de H_2 . Il est donc nécessaire de protéger les électrodes à base d'oxyde(s) de cuivre.

Nous avons ensuite étudié d'autres matériaux, de type pérovskite, plus originaux pour ce type d'application : $CaTiO_3$, $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$. La position de leur bande de conduction convient à l'application actuelle et ils sont stables en milieu aqueux sur une large plage de pH. Ils ont tous été synthétisés par voie sol-gel, couplée au dip-coating pour obtenir des films minces nanostructurés. Sachant que ces trois pérovskites sont des semiconducteurs de type n, dont la largeur de bande interdite est largement supérieure à 3 eV, l'objectif était pour ces matériaux : changer leur nature pour obtenir des semiconducteurs de type p et diminuer leur band gap afin d'absorber des photons dans le visible. La stratégie adoptée a été de substituer le titane par l'ion Fe^{3+} en faible quantité. D'après les résultats expérimentaux obtenus, notre hypothèse est que dans le cas de $CaTiO_3$ et $BaTiO_3$, la différence de charge induite par la substitution du titane semble être compensée par l'autocompensation, i.e. le fer se place également sur le site de l'alcalino-terreux. La nature du semiconducteur n'est pas modifiée; cependant, un niveau est introduit dans la largeur de la bande interdite permettant de la diminuer de quelques dixièmes d'eV. Dans le cas de $SrTiO_3$, l'hypothèse de la compensation par des lacunes d'oxygène est privilégiée. Enfin, il existe un taux de dopage optimum en fer, entre une amélioration de la conductivité et une largeur de zone de charge d'espace suffisamment importante pour éviter les recombinaisons. Ce taux est d'environ 3% atomique dans le cas de $SrTiO_3$.

Puis, ces pérovskites ont été dopées à l'azote afin de substituer l'oxygène. La différence de charge induite par cette nouvelle substitution est compensée par un trou, permettant ainsi de changer la nature des semiconducteurs. La largeur de bande interdite est également à nouveau diminuée. Elle est désormais inférieure à 3 eV car les orbitales de l'azote sont plus hautes en énergie que celles de l'oxygène, qui composent majoritairement le haut de la bande de valence. L'azote s'insère d'autant mieux dans la structure que la température de nitruration augmente et que le matériau possède déjà des lacunes en oxygène.

Les valeurs de photocourant obtenues pour ces trois pérovskites sont relativement faibles encore : de quelques microampères par centimètre carré à quelques dizaines de microampères par centimètre carré après dopage au fer et à l'azote à 0V vs RHE (pH=8). Il s'agit d'une partie exploratoire dans la mesure où peu d'études ont été effectuées sur ces matériaux comme photocathode. Le taux de dopage optimal doit être davantage étudié. La microscopie électrochimique à balayage (SECM) est une méthode de choix pour effectuer cette étude et mérite d'être explorée plus en détails. L'étude de la mésostructuration doit être encore approfondie, afin de maximiser l'interface électrode/électrolyte et de minimiser le trajet des porteurs de charges photogénérés vers la surface.

Enfin, l'étude des oxydes de cuivre a été poursuivie pour tenter de surmonter le problème de photocorrosion rencontré. Pour cela, une hétérojonction a été formée avec un

semiconducteur de type n. Notre stratégie a été de synthétiser et de déposer par voie sol-gel couplée au dip-coating un semiconducteur de type n sur la surface de ces électrodes. L'objectif était double, d'une part, empêcher physiquement l'électrolyte d'entrer en contact avec les oxydes de cuivre avec un matériau stable en milieu aqueux comme rempart; d'autre part, ne pas gêner le passage des électrons vers l'interface électrode/électrolyte voire même améliorer la séparation des charges. En effet, à la jonction p-n entre les deux types de semiconducteur, le champ électrique créé favorise la séparation des charges et donc limite le nombre de recombinaisons.

Deux matériaux, semiconducteur de type n, stables en milieu aqueux et facilement synthétisables, ont été étudiés comme protection. Le dioxyde de titane connu dans la littérature comme photoélectrode et le titanate de baryum, plus original dans ce rôle, dont les propriétés photocatalytiques ont été étudiées précédemment. Le dépôt de deux couches par dip-coating de ces deux matériaux sur la surface d'oxyde de cuivre (II) permet un recouvrement homogène, mais peut altérer un peu la morphologie des électrodes (cas des électrodes Cu/Cu₂O/CuO avec TiO₂). Le traitement thermique à $T > 500^{\circ}\text{C}$ nécessaire à la cristallisation des matériaux de protection modifie la composition des électrodes Cu/Cu₂O/CuO dont la proportion d'oxydes de cuivre augmente par rapport au cuivre métal qui s'est oxydé thermiquement, augmentant ainsi la part de matériaux photoactifs au sein de l'électrode. Enfin, TiO₂ et BaTiO₃ s'avèrent être efficaces comme protection. En effet, la photostabilité est améliorée. Elle augmente de moins de 60% sans protection en 20 min à plus de 89% (à 0V vs RHE, pH=6). Le rendement faradique est ainsi amélioré car tous les électrons photogénérés servent à la production de dihydrogène, réaction qui n'est plus concurrencée par la photoréduction des oxydes de cuivre en cuivre métal. Les meilleurs résultats en termes de photocourant, de photostabilité et de résistance de transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte sont obtenus avec le titanate de baryum, par rapport au dioxyde de titane.

En conclusion, au cours de cette thèse, nous avons mis au point des photocathodes composées d'oxydes de cuivre. Nous avons montré que ces électrodes seules souffrent de photocorrosion en milieux aqueux et sous illumination. Ensuite, l'étude de matériaux à structure pérovskite a révélé qu'il était possible de changer la nature de ces semiconducteurs de type n à type p et de diminuer la largeur de leur bande interdite par dopage au fer et à l'azote. Ce travail est à poursuivre pour obtenir des photocourants plus importants. Cependant, l'étude de ces matériaux a éveillé notre intérêt pour les utiliser, non pas comme photocathode seule, mais comme protection des oxydes de cuivre. Ainsi, nous avons ensuite synthétisé des électrodes avec une composition, et une architecture pour Cu/Cu₂O/CuO, originale(s), composées d'oxyde(s) de cuivre, protégé(s) par un semiconducteur de type n, TiO₂ ou BaTiO₃. Cette hétérojonction a permis d'obtenir des électrodes performantes et stables au cours du temps. Les photocourants obtenus ainsi que la photostabilité, sans co-catalyseur, sont comparables aux meilleurs résultats publiés à ce jour dans la littérature sur les oxydes de cuivre.

Ces performances pourraient encore être améliorées en déposant sur la couche de protection un co-catalyseur tel que le platine ou MoS_3 (ce travail est en cours d'étude). Il serait également intéressant d'étudier le parcours des charges de leur génération à l'interface électrode/électrolyte et d'optimiser l'interface électrode/électrolyte afin de minimiser le parcours des porteurs de charge photogénérés. Enfin, l'électrode $\text{Cu/Cu}_2\text{O/CuO/BaTiO}_3$ va être intégrée dans un dispositif de cellule complète, avec une photoanode ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$) afin de connaître la production de H_2 et la stabilité du système pendant plusieurs heures.

Annexes

Table des matières

A.1 Synthèse sol-gel.....	235
A.1.1 Produits utilisés	235
A.1.2 Substrats.....	235
A.1.3 Dip-coating	236
A.2 Synthèse électro-dépôt-anodisation	238
A.3 Traitements thermiques	239
A.4 Caractérisations structurales.....	239
A.4.1 Diffraction des rayons X	239
A.4.2 Microscopie électronique à balayage	240
A.5 Caractérisation optique	240
A.6 Caractérisations électrochimiques	240
A.6.1 Mesure de photocourant	241
A.6.2 Mesure d'impédance	241
A.6.3 Mesure de rendement faradique.....	242
A.6.4 Mesure de rendement quantique.....	243
A.6.5 Microscopie électrochimique à balayage (SECM).....	244
Références.....	247

Annexes

A.1 Synthèse sol-gel

A.1.1 Produits Utilisés

Tous les produits utilisés au cours de cette thèse lors des différentes synthèses sol-gel sont indiqués dans le tableau suivant avec leur pureté ainsi que le fournisseur :

Formule Chimique	Pureté	Fournisseur
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>99.0%,	Sigma-Aldrich
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>99.0%,	Sigma-Aldrich
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>99.0%,	Sigma-Aldrich
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	>98%	Sigma-Aldrich
Acetic acid (glacial)	100%	Merck
Acétylacétone	>99.5%	Fluka
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$		Aldrich
TiCl_4	99.9% trace metal basis	Sigma-Aldrich
Pluronic F127		Sigma
KCl		Fluka
Ethanol absolute		VWR
Tetrahydrofuran		VWR
Nitric acid		VWR

Tableau A.1 : Pureté et fournisseur des composés chimiques utilisés dans le cadre des synthèses par voie sol-gel.

A.1.2 Substrats

Tous les substrats de type verre/FTO utilisés au cours de cette thèse ont été fournis par Solems. Pour les électrodes d'oxyde de cuivre synthétisées par voie sol-gel, la dimension des substrats est de $30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1,1 \text{ mm}$ (*Longueur* \times *Largeur* \times *Hauteur*). La couche de FTO déposée sur l'un des faces du substrat possède une épaisseur d'environ 80 nm et une résistivité de $100 \Omega/\square$.

Les couches de pérovskite ont été déposées essentiellement sur des substrats de silicium dopé bore (type p) fournis par MEMC Ipoh Sdn Bhd, de résistivité $150\text{-}280 \Omega/\square$. Pour les mesures d'absorbance, des substrats de quartz/FTO ont été utilisés car le verre se déforme vers 600°C , or les températures de calcination sont comprises entre 600 et 900°C . Ces substrats ont été fournis par Solaronix sous forme de plaques de dimensions $10 \text{ cm} \times$

10 cm × 2,2 mm, que nous avons découpées pour obtenir les dimensions : 30 mm × 10 mm × 2,2 mm. La résistivité de ces substrats est de 5 Ω/□.

A.1.3 Dip-coating

Les couches d'oxydes de cuivre ainsi que de pérovskite ont été déposées par dip-coating sur les substrats, quartz ou verre/FTO. Le principe du dip-coating est relativement simple, il s'agit du trempage-retrait d'un substrat dans une solution à vitesse constante.

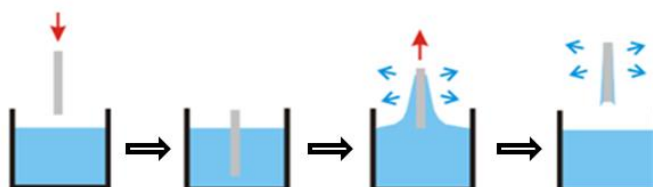


Figure A.1: Représentation schématique des différentes étapes du trempage-retrait.

Malgré l'apparente simplicité du procédé, il faut cependant prendre en considération plusieurs paramètres qui influent sur le dépôt et l'épaisseur des films : le régime de vitesse de retrait, la concentration en précurseur(s) inorganique(s) de la solution, la température d'évaporation lors du séchage, la composition de l'atmosphère de séchage et la nature du solvant volatil. Dans le cadre de cette thèse, certains de ces paramètres ont été étudiés.

- Taux d'humidité

L'humidité relative est un paramètre important pour la nanostructuration des couches car elle influence l'évaporation de la phase volatile, ainsi que la nature de la mésophase finale.

Lorsque le taux d'humidité (RH : Relative Humidity en anglais) est d'environ 20%, l'eau et l'alcool s'évaporent en même temps et la couche résultante est de faible épaisseur [1]. Quand on augmente l'humidité relative, l'alcool s'évapore préférentiellement, puis l'eau. Ainsi, lorsqu'on dépose une couche à plus fort taux d'humidité, celle-ci est plus épaisse par le retardement de l'évaporation de l'eau. En effet, les couches se dilatent lorsqu'elles contiennent beaucoup d'eau, ce qui est favorisée lorsque l'hygrométrie est importante.

En outre, le taux d'humidité influe sur les effets cinétiques, tels que la compétition entre l'évaporation et l'hydrolyse-condensation, lors de la formation des couches mésoporeuses [2]. Après évaporation du solvant le plus volatil, le réseau inorganique continue de s'organiser (autour des micelles formées par le copolymère à blocs quand celui-ci est présent). La durée de cette période où le réseau est encore flexible et modulable varie avec l'hygrométrie, de quelques secondes pour un % RH faible à plusieurs minutes pour un % RH élevé. En effet, l'équilibre de la réaction de condensation est déplacé en fonction du taux d'humidité. Lorsque celui-ci est faible, la réaction de condensation est accélérée, ainsi le réseau inorganique se rigidifie (avant que les micelles ne s'auto-assemblent en présence de

copolymères à blocs), tandis que lorsqu'il est élevé, la phase micellaire transitoire disparaît avant que les oligomères ne percolent. Idéalement, il faut que les deux phénomènes se produisent en même temps : organisation des micelles et percolation des murs inorganiques [3].

La couche déposée sous air humide n'est pas homogène comme on peut le voir sur les clichés MEB obtenus après calcination (cf. figure A.2), contrairement au dépôt sous air sec. Toutefois, elle présente une structure aérée. En effet, la couche n'est pas compacte mais ressemble plutôt à une multitude de sites de nucléation.

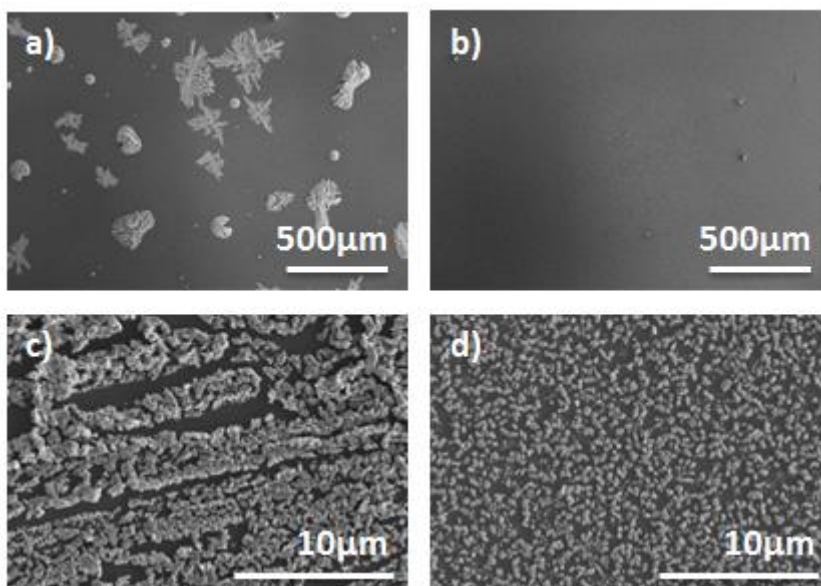


Figure A.2: Clichés MEB de couches d'oxyde de cuivre calciné à 360°C pendant 5min.
Conditions de dépôt : a), c) 40% RH et b), d) 4,2 % RH.

- Vitesse de retrait

L'épaisseur des couches déposées augmente avec la vitesse de retrait. En effet, en régime drainant, l'équation de Landau-Levich relie l'épaisseur du film à la vitesse de retrait :

$$h = \frac{0.94\eta_s^{2/3}}{\gamma_s^{1/3}(\rho_s g)^{1/2}} u^{2/3} \quad (\text{A.1})$$

avec η_s , γ_s et ρ_s respectivement la viscosité, la tension de surface et la densité du fluide, g la constante de gravitation et u la vitesse de retrait.

Cette équation a été établie en considérant que l'épaisseur du fluide est homogène sur toute la surface du substrat à vitesse constante, ce qui résulte d'un équilibre entre la traînée visqueuse et la propriété de mouillage (adhérence) du fluide avec la surface du substrat [4].

Sur les clichés MEB de la figure A.3 obtenus après calcination des électrodes, on remarque simplement que la taille des particules d'oxyde de cuivre est plus importante et que la couche ne recouvre pas la totalité de la surface du substrat. En effet, le dépôt obtenu est sous forme d'agrégats et pas un film dense et continu. On en conclut que lorsqu'on augmente la vitesse, on diminue le nombre de sites de nucléation, ce qui favorise plutôt la croissance des grains.

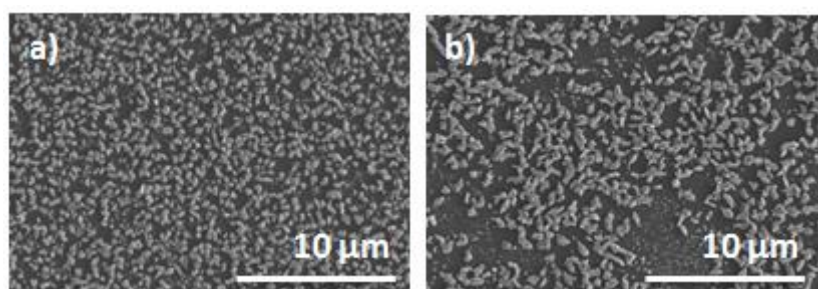


Figure A.3: Clichés MEB de CuO 1,5M « dense » après calcination 5 min à 360°C
a) vitesse 1,6 mm/s ; b) vitesse 3,5 mm/s.

A.2 Synthèse électrodéposition-anodisation

Les différents produits utilisés lors de la synthèse des électrodes par électrodéposition-anodisation du cuivre sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Formule Chimique	Pureté	Fournisseur
CuSO₄	Puriss. p.a., anhydrous, >99.0%(RT)	Sigma-Aldrich
H₂SO₄	95%	VWR
Na₂SO₄	>99.0%, anhydrous granular	Sigma-Aldrich
NaOH	>98%	Sigma-Aldrich

Tableau A.2 : Pureté et fournisseur des composés chimiques utilisés dans le cadre des synthèses par électrodéposition-anodisation du cuivre.

Les électrodes d'oxydes de cuivre de type Cu/Cu₂O/CuO ont été synthétisées sur des substrats de verre/FTO fournis par Solems, de dimensions 30 mm × 10 mm × 2,2 mm et de résistivité 7 Ω/□. En effet, les substrats utilisés pour les électrodes d'oxydes de cuivre obtenues par voie sol-gel possèdent une résistivité trop faible pour pouvoir effectuer l'électrodéposition du cuivre.

Les différentes étapes de l'électrodéposition ont été décrites au Chapitre 2. Expérimentalement, le dépôt et l'anodisation du cuivre sont effectués dans un bécher, l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl et la contre-électrode est une feuille de

cuivre recouvrant toute la paroi du bécher. Un potentiostat Bio-Logic, avec le logiciel EC-lab est utilisé pour réaliser cette synthèse.

A.3 Traitements thermiques

Les traitements thermiques effectués à une température inférieure à 600°C sont réalisés dans un four plat, composés de deux résistances chauffantes. Les échantillons sont introduits dans le four à la température souhaitée. Tandis que pour les échantillons calcinés à $T > 600^\circ\text{C}$, le traitement thermique est effectué dans un four tubulaire Carbolite STF 16-50, avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les traitements thermiques réducteurs de l'oxyde de cuivre (II) sous Noxal 3 (90 % Ar et 10 % H_2) et sous Noxal 4 (95 % Ar et 5 % H_2) ont été effectués dans le four tubulaire Carbolite STF 16-50, avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et un flux d'environ $0,5\text{ cm}^3/\text{s}$.

Pour la nitruration, les échantillons sont placés dans un four tubulaire sous azote jusqu'à 100°C , puis sous ammoniac avec un flux de 20 L/h jusqu'à la température de traitement choisie et pendant toute la durée du traitement (mêmes conditions de température et de durée que celles auxquelles ont été calcinés les échantillons initialement). Le refroidissement est également effectué sous NH_3 et enfin sous azote. Ces traitements thermiques sous ammoniac ont été réalisés à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, en collaboration avec Franck Tessier.

A.4 Caractérisations Structurales

A.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de connaître la cristallinité du/des matériau(x) déposé(s), ainsi que le nombre de phases présentes dans l'échantillon.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance en configuration Bragg-Brentano avec une source de rayons X au cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406\text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1,5444\text{ \AA}$) et un détecteur 1D Lynxeye. Les diffractogrammes ont été exploités avec le logiciel EVA. Les acquisitions ont été réalisées entre 20° et 80° avec un pas de $0,05^\circ$ avec un temps d'acquisition de 1 seconde par pas.

La taille des cristallites est calculée à l'aide du logiciel FullProf Suite qui permet d'estimer la largeur intégrale des pics étudiés et de la relation de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{A.2})$$

avec λ la longueur d'onde incidente du cuivre (0,154 nm), β la largeur intégrale du pic (en radians) et θ la moitié de l'angle de Bragg.

A.4.2 Microscopie électronique à balayage

Les clichés de FEG-SEM (<< Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy >> / Microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ) ont été réalisés par David Montero de l'Institut des Matériaux de Paris Centre de l'Université Pierre et Marie Curie. L'appareil utilisé est un Hitachi Su-70 équipé d'une sonde EDX Oxford Xmax, qui a permis de réaliser des analyses dispersives en énergie.

Les clichés de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) ont été réalisés au Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris de l'Université Pierre et Marie Curie. L'appareil utilisé est un Hitachi S-3400N équipé également d'une sonde EDX Oxford Xmax, qui a permis de réaliser des analyses dispersives en énergie.

A.5 Caractérisation Optique

Les mesures d'absorbance ont été effectuées en transmission à l'aide d'un spectromètre Agilent Technologies Cary Series UV-vis-NIR 5000. Les mesures sont réalisées par double faisceau avec le substrat verre ou quartz/FTO comme ligne de base. Le balayage en longueur d'onde est compris entre 300 et 900 nm, avec une mesure effectuée tous les nanomètres.

Les spectres d'absorbance obtenus permettent de connaître la largeur de bande interdite d'un matériau. Les courbes de Tauc, tracées à partir des courbes d'absorbance, donnent une indication sur la nature de la largeur de bande interdite, ainsi qu'une estimation plus précise de sa valeur. Pour cela, il faut tracer $(Ah\nu)^m$ en fonction de $h\nu$ avec A l'absorbance, h la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde. L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe à $(Ah\nu)^m = 0$ donne la valeur de la largeur de bande interdite, de plus, le gap est direct si $m = 2$ et indirect si $m = 1/2$.

A.6 Caractérisations Electrochimiques

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées en utilisant un montage à trois électrodes avec notre échantillon comme électrode de travail, une électrode Ag/AgCl comme électrode de référence et une contre-électrode en platine.

Le pH de l'électrolyte est égal à 6 (1M Na₂SO₄), 7 (1M tampon phosphate), 8 (1M tampon phosphate) ou 14 (1M NaOH). Sachant que la photocathode est une partie d'un système complet de photoélectrolyse (photocathode et photoanode séparées par une membrane), la valeur du pH a été choisie pour que les deux électrodes puissent fonctionner simultanément en limitant les surtensions. En effet, généralement la photoanode fonctionne mieux aux pH basiques tandis que la photocathode fonctionne mieux aux pH acides. Le compromis est donc le pH neutre. Le choix du pH de l'électrolyte a évolué au cours de la thèse, en relation avec les travaux de thèse effectués en parallèle par Samantha Hilliard sur

la photoanode, c'est pourquoi le pH n'est pas identique pour toutes les mesures présentées dans ce manuscrit.

Les échantillons sont protégés par du scotch électrolytique 3M polyimide 929219A. Un trou réalisé à l'aide d'une perforatrice dans le scotch permet de définir une zone de $0,2 \text{ cm}^2$ de l'échantillon qui sera illuminée et en contact avec l'électrolyte.

Le contact électrique est effectué avec un scotch de cuivre 3M 1245 de 6 mm d'épaisseur, $0,001 \Omega$, sur le FTO ou le silicium.

La lampe utilisée pour les mesures de courant-tension, chronoampérométrie ainsi que de rendement faradique est une lampe Xenon Newport 6258 300 W, réglée de sortie que l'illumination soit de l'ordre de $100 - 350 \text{ mW/cm}^2$. Un filtre UV, Oriel 51272 (400 nm) a été appliqué à la lampe.

Le potentiostat utilisé pour effectuer les mesures de courant et d'impédance est un Solartron Ametek 2087A, contrôlé par le logiciel Modulab ECS.

A.6.1 Mesure de photocourant

Les mesures de photocourant, soit la différence entre la densité de courant obtenue sous illumination et celle obtenue dans l'obscurité, sont obtenues à partir de courbes courant-tension ou de chronoampérométrie.

Les courbes courant-tension sont tracées en effectuant un balayage en potentiel à une vitesse de 20 mV/s . Tandis que les chronoampérométries sont effectuées à 0 V vs RHE. Il faut ajuster le potentiel par rapport à la référence Ag/AgCl, en fonction du pH selon la loi de Nernst :

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl}^0 + E_{Ag/AgCl} + 0,059 * pH \text{ (A.3)}$$

avec $E_{Ag/AgCl}^0 = 0,197V$

A.6.2 Mesure d'impédance

L'impédance électrochimique permet de mieux connaître certaines propriétés du système électrode-électrolyte. Ce dernier peut être modélisé par un circuit électrique équivalent, appelé circuit de Randles (cf. figure A.4).

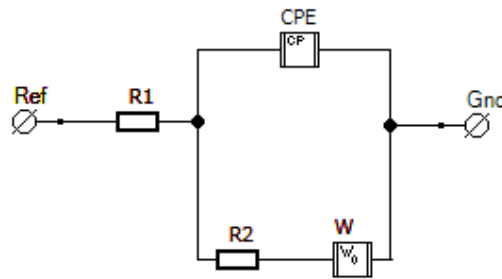


Figure A.4: Modèle de Randles comme circuit équivalent pour modéliser une réaction ici à l'interface semiconducteur/électrolyte. Les différents éléments du circuit sont définis dans le paragraphe suivant.

Dans la solution, il y a une variation de potentiel et de courant au sein de l'électrolyte. On appelle donc résistance de l'électrolyte (R_1 sur la figure A.4), la chute ohmique résultant de cette inhomogénéité en potentiel. De plus, la réduction des protons en dihydrogène est un processus faradique dont la cinétique est limitée en partie par le transfert de charge (R_2), indépendant de la fréquence et qui n'influe pas sur l'amplitude de la réponse du système. La capacité de double couche à l'interface électrode/électrolyte est représentée par un élément appelé phase constante (CPE). On a choisi une CPE car la mésostructure des électrodes induit une distribution de charge non-uniforme et donc un écart à l'idéalité pour la capacité $Z_{CPE} = 1/j\omega C^n$ avec n proche de 1. La cinétique peut être également limitée par la diffusion des espèces. L'impédance de Warburg (W) est connue pour représenter l'impédance de diffusion, prenant en compte la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion.

Ainsi, les diagrammes de Nyquist sont tracés à 0 V vs RHE, avec un balayage en fréquence de 200 kHz à 0,1 Hz. A partir du modèle électrique équivalent de Randles, on peut estimer la valeur de la résistance de l'électrolyte et de la résistance de transfert de charge.

En outre, les courbes de Mott-Schottky permettent de connaître le potentiel de bandes plates V_{BP} des échantillons grâce à l'extrapolation de la partie linéaire ainsi que la quantité de dopants grâce à la pente de cette partie linéaire, d'après la relation :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (A.4)$$

avec C la capacité de la charge d'espace du semiconducteur, q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité dans le vide, ϵ la permittivité relative du semiconducteur, V le potentiel appliqué, T la température (293 K) et k la constante de Boltzmann.

Ces courbes sont tracées en effectuant un balayage en potentiel entre -1,5 V et 2,6 V vs RHE, en fonction des échantillons, et en se plaçant à une fréquence fixe : 1 kHz.

A.6.3 Mesure de rendement faradique

Le rendement faradique permet de connaître la quantité de H_2 produite en fonction du nombre d'électrons photogénérés.

Pour commencer, un dégazage à l'azote est effectué pendant 30 min avant chaque expérience afin d'éliminer tout le dioxygène présent dans la cellule afin d'éviter sa réduction au cours de l'expérience.

Une chronoampérométrie est effectuée à 0 V vs RHE dans une cellule en verre avec un montage à trois électrodes, comme lors des autres expériences, à la différence près que l'électrode de référence n'est pas commerciale mais « faite maison » afin qu'elle puisse passer à travers un septum.

Pour cela, un mélange de 0,45 g d'agar agar et de 0,75 g de KCl dans 10 mL est réalisé et mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté dans un bain d'huile à 110°C jusqu'à ébullition. Pendant ce temps, un fil d'argent est nettoyé électrochimiquement dans une solution de H_2SO_4 1 M en effectuant une cyclovoltamétrie cyclique de 0,5 V à -0,3 V vs Ag/AgCl (référence commerciale) avec une contre-électrode en platine, pendant 10 cycles. Ensuite, le fil d'argent est rincé à l'eau distillée et trempé quelques minutes dans une solution de FeCl_3 à 0,05 M afin de former une couche d'AgCl sur le fil d'argent. Quand le mélange d'agar agar et de KCl est arrivé à ébullition, on le sort du bain d'huile et une pipette pasteur en verre est plongée dans le mélange afin que le gel obtenu monte dans la pipette. Celle-ci est ensuite refroidie et la pipette est rincée à l'eau distillée. A l'aide d'une seringue, une solution saturée de KCl est introduite dans la pipette en verre, puis le fil d'argent recouvert d'une couche d'AgCl. Enfin, du parafilm est déposé autour du fil d'argent afin d'assurer l'étanchéité de l'électrode. Le potentiel de l'électrode est ensuite vérifié par comparaison avec les électrodes Ag/AgCl commerciales, la différence de potentiel doit être au maximum de 10 mV.

Pour le rendement faradique, un premier prélèvement de gaz est réalisé avant d'éclairer l'échantillon afin de connaître la quantité de dioxygène éventuellement encore présente au sein de la cellule électrochimique. Puis l'échantillon est éclairé en continu sur toute la durée de l'expérience. Toutes les 15 minutes environ un volume de 25 μL est prélevé au sein de la cellule à l'aide d'une seringue. Ce volume de gaz prélevé est ensuite analysé grâce à une chromatographie en phase gazeuse (Shimadzu GC-2014) équipée d'une colonne Quadrex et d'un détecteur de conductivité thermique, avec N_2 comme gaz vecteur. Le but est de quantifier le nombre de moles de dihydrogène formées au cours du temps.

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Philippe Simon et Marc Fontecave du Laboratoire de Chimie des processus Biologiques au Collège de France.

A.6.4 Mesure de rendement quantique

Le rendement quantique permet de connaître le nombre d'électrons photogénérés par rapport au nombre de photons incidents.

Pour cela, les échantillons sont éclairés par une lampe munie d'un monochromateur dont la puissance par longueur d'onde est connue. Le courant est mesuré en fonction de la

longueur d'onde à un potentiel donné (0V vs RHE). Ensuite, il suffit d'appliquer la formule suivante pour connaître la valeur du rendement quantique (IPCE) :

$$IPCE(\lambda) = \frac{hcJ_{ph}(\lambda)}{e\lambda P(\lambda)} \quad (A.5)$$

avec h , la constante de Planck ($=6,62 \cdot 10^{-34}$ J/s), c la vitesse de la lumière dans le vide ($=3 \cdot 10^8$ m/s), J_{ph} la densité de photocourant (en mA/cm²) à la longueur d'onde λ (en nm), e la charge élémentaire ($= 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et $P(\lambda)$ la puissance lumineuse incidente (en mW/cm²) à la longueur d'onde λ .

Expérimentalement, l'échantillon est placé dans une cellule en quartz, avec un montage classique à trois électrodes (référence Ag/AgCl commerciale et contre-électrode en platine). La cellule est purgée pendant 30 min sous argon afin d'éliminer le dioxygène présent. Puis, on effectue une chronoampérométrie à 0V vs RHE, en faisant varier la longueur d'onde de la source lumineuse à l'aide d'un monochromateur. Le spectre de la lampe est reporté sur la figure suivante.

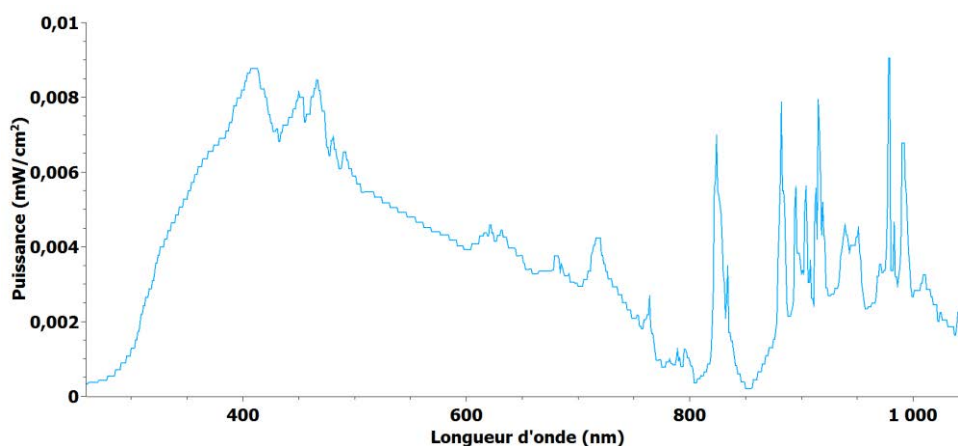


Figure A.5 : Puissance de la lampe en fonction de la longueur d'onde.

Ces mesures ont été effectuées à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers en collaboration avec Nicolas Alonso-Vante.

A.6.5 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

La microscopie électrochimique à balayage est une technique développée et mise au point par Allen J. Bard à la fin des années 80 [5][6]. Elle permet de sonder la réactivité d'une surface, à l'aide d'une ultramicroélectrode (UME) qui peut se déplacer selon les trois axes (X,Y,Z). Cette méthode permet d'effectuer de l'imagerie électrochimique d'une surface.

Pour cela, nous avons testé différentes compositions de matériaux, en faisant varier la quantité de chacune des solutions contenant le(s) précurseur(s) du matériau désiré. Des spots de différentes compositions sont déposés à l'aide d'un dispenseur, CHI 1550A, et

espacés d'environ 500-700 μm , sur un substrat de quartz/FTO (Solaronix, résistivité 5 Ω/\square). Le dispositif est représenté schématiquement sur la figure A.5. Il ne faut pas qu'il y ait de recouvrement de matériaux de compositions différentes.

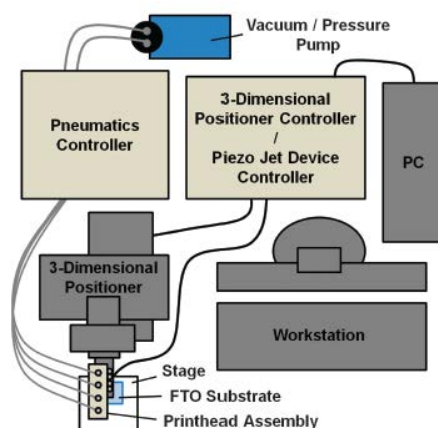


Figure A.6 : Représentation schématique du dispositif de dépôt des spots [7].

Après un traitement thermique nécessaire pour cristalliser les matériaux déposés, le substrat sur lequel ont été déposés les spots est immergé dans une solution d'électrolyte, de 0,1M Na_2SO_4 (pH=6) dans notre cas. Une électrode de référence Ag/AgCl ainsi qu'une contre-électrode en platine sont également placées dans la solution (cf. figure A.7).

La SECM permet de réaliser des réactions électrochimiques de façon localisée sur un substrat à l'aide d'une ultramicroélectrode (UME), sous forme de disque dans le dispositif développé par le LISE (Laboratoire d'Interface et Système Electrochimiques) en collaboration avec Beatriz Puga, Vincent Vivier et Carlos Sanchez-Sanchez. La distance sonde-substrat est de l'ordre de 180 μm . Une fibre optique UV-visible de 50 μm de diamètre intérieur et 125 μm de diamètre extérieur, connectée à la lampe au xénon 75 W (185-2000 nm), est utilisée pour illuminer les différents matériaux déposés sur le substrat à une puissance de 110 mW/cm^2 . La fibre se déplace selon les trois axes (X,Y,Z), à une vitesse de balayage de 250 $\mu\text{m}/\text{s}$. Le photocourant généré au passage de la fibre sur les différents spots est affiché sous forme d'une image bi-dimensionnelle dans le plan XY.

Le potentiel auquel sont effectuées les mesures est déterminé pour obtenir le meilleur contraste entre la réponse du substrat et celles des spots déposés.

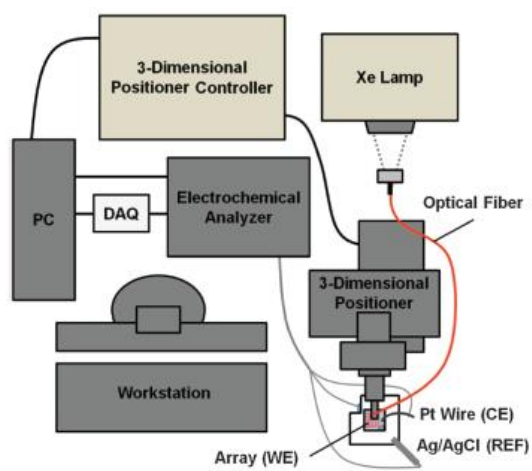


Figure A.7 : Représentation schématique du dispositif de SECM [7].

Références

- [1] F. Cagnol, D. Grosso, G. J. d. a. a. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, and C. Sanchez, "Humidity-controlled mesostructuration in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 61–66, 2002.
- [2] E. L. Crepaldi, D. Grosso, D. Durand, and C. Sanchez, "Structural control in self-standing mesostructured silica oriented membranes and xerogels," *Chem. Commun.*, pp. 2298–2299, 2002.
- [3] M. Mougenot, "Réalisation par un procédé d'impression jet d'encre de redeaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée," Université de Limoges, 2007.
- [4] M. Faustini, B. Louis, P. a Albouy, M. Kuemmel, and D. Grosso, "Preparation of Sol - Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 17, pp. 7637–7645, 2010.
- [5] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak, and O. Lev, "Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles," *Anal. Chem.*, vol. 61, no. 2, pp. 132–138, 1989.
- [6] Allen J. Bard and M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, CRC Press. 2012.
- [7] S. P. Berglund, H. C. Lee, P. D. Núñez, A. J. Bard, and C. B. Mullins, "Screening of transition and post-transition metals to incorporate into copper oxide and copper bismuth oxide for photoelectrochemical hydrogen evolution," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 13, p. 4554, 2013.